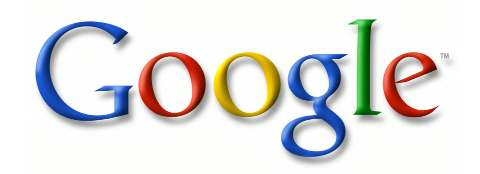



ARIES
287 5





ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1845.



A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME QUINZIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1845.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR LES TEMPÉRATURES DE LA MÉDITERRANÉE ;

PAR M. AIMÉ.

La facilité avec laquelle on peut observer un thermomètre près de la surface de la terre est la raison pour laquelle on est arrivé à des résultats intéressants et à quelques lois importantes sur les températures de l'air. Il n'en a pas été de même pour les températures de la mer, soit à sa surface, soit à diverses profondeurs, et les mesures qui ont été prises se trouvant presque toujours isolées les unes des autres, on n'en a tiré qu'un faible parti. Ce genre d'observations présente, en effet, de grandes difficultés ; car, pour opérer loin des côtes, il faut avoir un bâtiment à sa disposition, et attendre que le vent et l'état de la mer soient dans des conditions favorables. Ensuite on ne doit pas espérer rester longtemps, ou même une journée entière au même endroit.

Près des côtes, les opérations sont plus exécutables ; car, au moyen de légères embarcations, que l'on fait manœuvrer à la voile ou à l'aviron, on peut se transporter à 7 ou

8 lieues au large ; mais ces excursions présentent quelques dangers, surtout pendant les équinoxes. Je me suis servi souvent de ces embarcations, et c'est ainsi que j'ai pris la température de la mer à de grandes profondeurs.

J'ai aussi profité des bateaux à vapeur qui servent aux correspondances entre la France et l'Algérie, pour déterminer les températures à la surface de la mer dans des stations éloignées les unes des autres, et à des intervalles de temps assez rapprochés.

Mes lignes de sonde étaient en soie tressée, d'un diamètre de 4 à 5 millimètres, et supportaient un poids de 40 kilogrammes sans se rompre. Les thermomètres que j'ai employés étant de forme différente de ceux ordinairement en usage, je vais en donner la description.

Instruments employés pour mesurer les températures de la mer.

Thermométrographe.—Celui que l'on adopte ordinairement se dérange très-facilement, et il est toujours mis hors d'état de service, quand le mercure vient à passer par-dessus un des deux index. J'ai remédié à ce défaut de l'instrument en construisant, à la partie inférieure des deux branches parallèles, deux petits réservoirs en forme d'olive, *Pl. I, fig.* 1. Quand l'index à minima a été arrêté par des bulles de mercure, on le dégage en échauffant convenablement la panse du thermomètre. Le mercure est chassé, et dès qu'il est à peu près sorti de la petite olive attenant à la branche des températures minima, on donne de petites secousses à l'instrument ; alors l'index et le mercure qui l'enveloppe tombent dans cette olive. Or, comme le diamètre de ce réservoir est assez considérable, les bulles de mercure glissent le long de l'index et viennent se placer au-dessous de lui. Dès que le thermomètre se refroidit, l'index qui est dégagé, e[illegible]r le mercure dans le tube où il reprend sa [illegible]e.

Si, au contraire, c'est l'index correspondant aux températures maxima qui se trouve arrêté, on refroidit la panse du thermomètre et l'on opère, comme précédemment, sur la seconde olive. Avec la modification dont nous venons de parler, le thermométrographe devient un instrument transportable, puisqu'il peut, sans inconvénient, supporter les chocs qui divisent sa colonne de mercure.

Thermomètre à minima à déversement. — Il ressemble au thermométrographe, et n'en diffère que par la petite pointe p qui entre dans le réservoir R, *fig.* 2. Sur l'une des branches B, on a gradué un thermomètre ordinaire, et c'est sur cette branche que l'on examine la valeur du déversement qui se fait par l'autre branche.

Thermomètre à maxima à déversement. — Il est analogue au précédent. La pointe p, *fig.* 3, n'aboutit plus au réservoir R, mais au contraire au petit réservoir r qui contient de l'air et de l'alcool.

Thermomètre à retournement à minima. — Avec les instruments employés jusqu'à présent pour mesurer les températures de la mer, on a trouvé qu'elles allaient constamment en croissant ou en décroissant, à partir de la surface jusqu'à une certaine profondeur. Il ne devait pas, en effet, en être autrement; car, si l'on suppose que la température de la mer diminue depuis sa surface jusqu'à une certaine profondeur, que plus bas elle augmente, sans toutefois atteindre et dépasser celle de la surface, un thermométrographe, descendu dans la mer, n'indiquera que la température de sa surface et celle des couches les plus froides. L'opérateur ne pourra donc reconnaître l'accroissement de température près du fond.

C'est pour savoir s'il existe plusieurs maxima de températures, à diverses profondeurs, que j'ai imaginé le thermomètre à retournement.

Il se compose d'un gros réservoir P, *fig.* 4, qui communique à un tube t d'un petit diamètre. Celui-ci est soudé

à un autre tube T d'un diamètre assez considérable, qui est coudé et communique à un réservoir R par une très-petite ouverture ; ce réservoir R pénètre en pointe dans un autre réservoir *r*. La panse P du thermomètre est remplie d'alcool. Le réservoir R contient du mercure et de l'alcool, et le réservoir *r* renferme du mercure, de l'alcool et de l'air.

D'après la disposition de la figure, on voit que si la panse vient à se refroidir, une portion du mercure du réservoir R tombera dans le tube T. Si donc on connaissait exactement le volume du mercure déversé, et la température initiale, on pourrait estimer la variation de température éprouvée par l'instrument. Or, il est facile d'estimer ce volume en faisant glisser le mercure déversé dans le tube *t*, sur lequel on a préalablement tracé des divisions. La longueur de la colonne formée par le mercure indique l'abaissement de température.

Si l'on renverse ce thermomètre, un changement de température n'amènera plus de mercure dans le tube T. Ainsi, l'on ne peut employer cet instrument que dans une certaine position quand on veut estimer des variations de température.

Il est facile maintenant de comprendre la manière dont il faut se servir de ce thermomètre. On l'adapte à l'appareil à bascule dont je me suis servi avec mes lignes de sonde pour puiser de l'eau à diverses profondeurs, et dont j'ai donné la description dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, p. 497 ; on le descend à la mer la panse en bas, *fig.* 6, et, quand il est arrivé à la profondeur voulue, on laisse échapper l'anneau de plomb dans lequel passe la corde, et le thermomètre se retourne, *fig.* 7 ; la panse se trouve alors en haut et le tube T en bas. On retire lentement l' [illegible] et, à sa sortie de la mer, on l'observe : si le tul [illegible] me pas de bulles de mercure, c'est que la t [illegible] constamment en croissant depuis

le point le plus bas jusqu'à la surface, ou au moins que le minimum a eu lieu à l'endroit le plus profond.

Si, au contraire, nous admettons que, pendant son trajet, le thermomètre rencontre une nappe d'eau d'une température plus froide que celle du fond, une portion du mercure se déversera. Le thermométrographe ordinaire pouvant faire connaître ce minimum, la quantité de mercure déversé dans le tube T indiquera le nombre de degrés qu'il faut ajouter à la température minimum pour avoir celle du fond.

Nous venons de supposer ici qu'au-dessous de la surface, après le minimum, il y avait un maximum unique. Il pourrait cependant arriver qu'après celui-ci il y eût un second minimum. Quoique ce cas soit encore moins probable que l'autre, nous allons en admettre la possibilité et donner le *moyen qu'il faudrait suivre pour déterminer les diverses températures d'une colonne d'eau, dans l'hypothèse où elles varieraient en passant par plusieurs maxima et minima.*

L'instrument précédent déverse en le retirant de la mer, quand il passe d'une couche chaude dans une froide. Si nous parvenons maintenant à constater de bas en haut toutes les variations thermométriques des couches froides aux couches chaudes, le problème sera résolu; car nous pourrons, pour des profondeurs successives, déterminer si la température s'échauffe, si elle se refroidit, ou si elle est constante.

Thermomètre à retournement à maxima. — L'instrument qui donne la solution de la seconde partie de la question est à peu près semblable au précédent, ainsi que l'indique la *fig.* 5. Il est disposé de façon à déverser pour une augmentation de chaleur, et le déversement se mesure par la grandeur de la colonne occupée par les bulles de mercure dans le tube *t*. Elles sont ensuite ramenées dans le réservoir R. Si après plusieurs opérations, une petite quan-

tité de mercure était entrée dans le réservoir r, il serait facile de l'en faire sortir par la pointe du tube T, et de le diriger dans la panse R (1).

Pour employer ce thermomètre, on l'attache, comme le précédent, à l'appareil à bascule, de telle façon que, quand il descend dans la mer, le réservoir R soit au-dessous du tube T. Ce n'est qu'après avoir été retourné qu'il peut indiquer des différences de température, en passant d'une couche froide dans une couche chaude.

En réunissant les deux thermomètres précédents, il est possible de déterminer la température θ du lieu où ils sont retournés, quelles que soient les températures des couches qu'ils aient à rencontrer en remontant à la surface de la mer. Cette température θ est indiquée par la différence des volumes de mercure déversés dans l'un et l'autre thermomètre, en considérant la température t de la surface de la mer comme point de départ.

Si nous désignons par n le nombre de degrés représentés par le volume du mercure déversé du thermomètre à minima, et par n' le nombre de degrés représentés par le volume du mercure déversé du thermomètre à maxima, la température θ de la mer à l'endroit où le retournement a eu lieu sera égale à $t - n' + n$.

Quand on descend un thermomètre dans la mer, on l'enferme dans un tube en cuivre, qui le préserve de la pression de l'eau. Sans cette précaution il serait écrasé, ou, dans le cas contraire, toutes ses indications seraient fausses. Comme ces enveloppes se mettent difficilement en équilibre de température avec la mer, il est préférable, si les opérations doivent être faites à une faible profondeur, d'envelopper les thermomètres dans des tubes de verre qu'on ferme à la lampe d'émailleur.

(1) Si le mercure est divisé en bulles nombreuses, il suffira de secouer l'instrument pour les réunir.

Les thermomètres qu'on descend dans la mer sont ordinairement attachés à l'extrémité de la ligne et près du plomb de sonde. Ainsi, à chaque immersion, on ne prend qu'une seule température, qui est celle du point le plus bas.

Pour multiplier les indications thermométriques, j'ai souvent attaché plusieurs thermomètres à des distances égales les unes des autres le long de la corde, et j'ai toujours remarqué que les instruments fixés vers le milieu de la corde avaient, après l'immersion, leurs colonnes de mercure divisées comme s'ils avaient été très-fortement secoués. Cet effet est dû à une vibration extrêmement violente qui se produit tout le long de la corde, et qui a lieu dans le sens de sa longueur. Le maximum d'énergie et d'amplitude de l'oscillation existe vers le milieu de la corde, et c'est à ses extrémités et particulièrement à l'inférieure, qu'elle a, au contraire, le moins de force.

J'ai dit précédemment que les thermomètres devaient être enveloppés dans des tubes en cuivre pour être garantis de la pression de l'eau. Quand on n'emploie pas ce moyen, les instruments ne sont pas toujours écrasés. Un thermométrographe ordinaire peut quelquefois supporter, sans se rompre, une compression de 100 atmosphères, et l'erreur en plus que l'on commet, en faisant la lecture, est d'environ 1 degré centigrade si la panse a été remplie d'alcool. Je suis arrivé à ce résultat en comparant les indications de thermométrographes garantis de la pression avec celles de semblables instruments libres et attachés à la même corde.

Comme il est assez difficile de faire manœuvrer convenablement les thermomètres à retournement, j'ai cru devoir entrer ici dans quelques détails sur la manière de s'en servir. Pour chasser l'alcool dans la panse et réunir tout le mercure à la place qu'il doit occuper, il faut se procurer deux vases assez grands pour que les thermomètres puissent y être contenus et retournés librement : l'un d'eux doit être rempli d'eau à une température assez basse, et, s'il est possible,

voisine de zéro; l'autre doit contenir de l'eau à 50 degrés environ. En plongeant avec précaution chaque thermomètre, alternativement dans l'un ou l'autre vase, il est facile de faire entrer le mercure dans la panse ou de l'en chasser.

C'est à cause des soins qu'exige le maniement de ces thermomètres, que j'ai cru devoir ne pas réunir ces deux instruments en un seul de la manière représentée par la *fig.* 8; car, dans ce cas, les difficultés que présenterait le déplacement du mercure seraient bien plus grandes encore que dans les thermomètres simples : cette disposition n'a donc qu'une valeur théorique.

La graduation qui me semble la meilleure est celle qui est faite en millimètres sur le tube même de l'instrument. Des expériences préliminaires indiquent le rapport qui existe entre les longueurs des degrés dans les diverses portions du tube et celles des millimètres.

Maintenant que nous avons fait connaître la disposition des instruments, nous allons indiquer plusieurs résultats auxquels ils nous ont conduit.

Influence du voisinage des côtes sur la variation des températures à la surface de la mer.

Jonathan Williams, de Humboldt, et plusieurs autres physiciens, ont avancé que près des récifs, des hauts-fonds, ou dans le voisinage des côtes, la température à la surface de la mer est sensiblement plus basse qu'au large et que dans les lieux où la mer est profonde. L'expérience ayant confirmé ce fait dans beaucoup de circonstances, on a espéré pouvoir en tirer parti pour la navigation. Il suffirait, en effet, d'employer un thermomètre à longue tige adapté à un bâtiment, et indiquant à chaque instant la température de l'eau qui se trouve au-dessous du navire, pour reconnaître, pend[illegible] la nuit ou par une brume épaisse, si celui-ci a de[illegible]rir.

Cet [illegible] à bord d'un bâtiment à vapeur de

guerre français, pendant une navigation assez longue sur les côtes du Maroc, et l'on a cru vérifier l'observation précédente. J'ai, de mon côté, entrepris des expériences du même genre, mais je suis arrivé à des résultats tout différents; car j'ai reconnu que dans le jour, sur la Méditerranée, pendant tous les mois de l'année, la température s'abaisse d'une quantité notable quand on s'éloigne des côtes pour aller au large. Le tableau suivant contient plusieurs séries de nombres obtenus dans diverses excursions en mer:

Températures prises à la surface de la mer pendant le jour.

Dates.	Au fond du port.	Au milieu du port.	A l'extrémité de la jetée	A 100 mètr.	A 1 000 mètres.	A 4 000 mètres.	Au delà de 4 000 mètres.
1842.							
Février 1	14°,6	14°,5	14°,3	14°,2	14°,2	"	"
Février 2	14,7	14,4	14,4	14,3	"	"	"
Mars 1	15,7	15,6	15,0	14,9	14,9	"	"
Avril 1	15,6	15,5	15,0	14,9	"	"	"
Avril 2	15,5	15,4	15,1	14,9	"	"	"
Avril 3	15,1	15,1	14,9	14,8	"	"	"
Avril 4	15,2	15,1	14,9	14,8	"	"	"
Avril 5	17,0	16,8	16,1	16,2	16,1	15,8	"
Avril 6	16,6	16,2	15,9	16,1	"	"	"
Avril 7	19,0	17,7	16,9	17,0	16,9	16,7	16,7
Avril 8	17,9	17,8	17,8	18,0	18,4	"	"
Avril 9	17,8	17,1	16,2	16,0	16,0	"	"
Avril 10	17,1	17,0	16,0	"	"	"	"
Mai 1	16,8	16,5	16,4	16,1	16,0	15,9	"
Mai 2	16,6	16,5	16,0	16,0	"	"	"
Juillet 1	22,0	21,9	20,8	19,5	19,5	"	20,3
Décroissement moyen des températures.							
	1,1	0,8	0,3	0,2	0,2	0,0	0,0

Il résulte bien évidemment des nombres précédents, que la température de la mer, *pendant le jour*, décroît à la surface, depuis le fond du port d'Alger jusqu'à une lieue au large.

La huitième série du mois d'avril présente une exception qui tient à ce que l'observation à 1 000 mètres a été prise à 4 heures du soir, et que les autres ont été faites dans le port après le coucher du soleil.

Le décroissement de température est le plus rapide en été; en hiver il est bien moins sensible. Dans certains cas exceptionnels, la température très-près des côtes est, le jour et la nuit, plus froide qu'au large.

La diminution de température que nous venons d'indiquer n'a pas seulement lieu devant Alger, elle se remarque encore sur toutes les côtes de l'Algérie, comme j'ai eu l'occasion de le vérifier dans plusieurs traversées. Je vais citer quelques exemples :

DATES.			TEMPÉRAT.
1842.			
Février	28	A 2 heures du soir, en face du cap Tenez, à 1 lieue de la côte	14°,4
		A 2 lieues de la côte	14,3
Mars	2	A 2 000 mètres au large devant Mers-el-Kebir.	14,4
		A l'entrée de la rade	14,5
		Au fond de la rade	14,6
Mars	5	A 7 heures du matin, dans la rade d'Arzew, à 200 mètres de la côte, par trois brasses de fond	14,7
		A 1 lieue au large, à 8 heures du matin	14,2
		Rade de Mostaganem, à 10 heures du matin, à 500 mètres de la côte	14,6
		A 100 mètres de la côte	14,8
Mars	7	A 7 heures du matin, devant Cherchell, à 2 000 mètres de la côte	14,3
		A 10 heures du matin, à 500 mètres de la côte.	14,5

On voit que ces nombres sont d'accord avec ceux obtenus

dans la rade d'Alger; ainsi nous admettrons que *la température à la surface de la mer augmente quand on s'approche des côtes pendant le jour.* Dans la nuit, au contraire, le phénomène inverse a lieu quelquefois. La température est plus basse dans les endroits où la mer est peu profonde qu'au large. Le petit nombre d'observations que j'ai eu occasion de faire ne me permettent pas d'établir si ma remarque est généralement vraie ou seulement exceptionnelle.

Sir Humphry Davy attribuait le refroidissement observé dans l'Océan, sur de hauts-fonds, non à des courants sous-marins qui, arrêtés dans leur marche, remonteraient le long des accores des bancs, et glisseraient ensuite à leur surface, mais bien au rayonnement. Quand le ciel est serein dans la nuit, les couches liquides supérieures doivent se refroidir, et tomber jusqu'à une assez grande distance de la surface, si la mer est profonde, et conséquemment modifier très-peu sa température. Mais sur un haut-fond, quand les mêmes causes opèrent, les couches refroidies s'accumulent, et l'abaissement de température peut devenir très-sensible.

Si la manière de voir de Davy eût été exacte, les faits que l'on avait remarqués dans l'Océan auraient dû aussi exister dans la Méditerranée, où les courants produits par les marées ou par d'autres causes sont insignifiants. Mais il est facile de montrer que l'explication de Davy est incomplète : il tient bien compte, en effet, du rayonnement nocturne, et il explique pourquoi, après une nuit sereine, la température est moins élevée sur un haut-fond que sur un bas-fond, mais il ne parle pas de l'absorption de chaleur qui a lieu dans le jour par un ciel serein. Les rayons du soleil pénètrent dans la mer jusqu'à une assez grande profondeur, et si celle-ci est peu considérable, les rayons, arrivant au fond, sont en partie réfléchis, en partie absorbés par le sol : les uns et les autres contribuent donc à échauffer encore la couche liquide qu'ils avaient d'abord traversée. Cette explication prouve, et du reste l'expérience confirme que,

pendant le jour, l'eau de la surface s'échauffe plus sur un haut-fond que sur un bas-fond. Nous admettrons, par conséquent, que le refroidissement qu'on remarque dans l'Océan est dû aux courants sous-marins, quelle que soit du reste leur cause.

Le mouvement des vagues contribue beaucoup au mélange des couches de la surface, car on sait qu'il existe jusqu'à une profondeur qui peut dépasser 40 mètres. Pour ce motif, on conçoit que, près des côtes et dans les lieux abrités du vent, la température de la surface doit généralement être plus élevée qu'au large.

Températures moyennes, de mois en mois, à la surface de la mer et à diverses profondeurs.

Quand les couches supérieures de la mer sont plus chaudes que les inférieures, leur mélange est difficile à cause de la différence des densités. Quand, au contraire, les températures de la surface s'abaissent au-dessous de celle des couches inférieures, l'égalité de température tend rapidement à se produire ; les molécules refroidies descendent jusqu'à ce qu'elles en rencontrent d'autres qui aient une température égale à la leur. Il y a donc une cause qui s'oppose à l'échauffement des couches inférieures, et une autre qui retarde le refroidissement des supérieures. Ainsi la température moyenne annuelle d'une couche horizontale doit généralement être d'autant plus élevée que celle-ci est plus près de la surface. Ce décroissement a lieu jusqu'aux profondeurs où la température est invariable pendant toute l'année.

Températures moyennes mensuelles de la mer à sa surface, en dehors du port à une distance de 100 à 2000 mètres.

DATES.	TEMPÉRATURES de la mer.	TEMPÉRATURES de l'air.
Janvier.....	14°,3	11°,0
Février.....	13,2	13,4
Mars.......	13,9	14,5
Avril.......	14,9	15,0
Mai........	17,6	19,4
Juin........	20,7	20,2
Juillet......	22,6	23,9
Août.......	23,4	25,0
Septembre..	22,0	24,0
Octobre....	21,7	21,0
Novembre..	18,3	15,0
Décembre...	15,6	13,0
Moyennes....	18,2	18,0

Les observations ont été commencées en 1840 et terminées en 1845.

Époques.	Températures moyennes de la mer.	de l'air.	Différence.
Hiver.......	14°,4	12°,4	+ 2°,0
Printemps...	15,5	16,3	— 0,8
Été.........	22,2	23,0	— 0,8
Automne....	20,6	20,0	+ 0,6

L'hiver est compté à partir du mois de décembre.

Températures moyennes annuelles de la mer à diverses profondeurs.

	Températures	Maxima des variations entre les moyennes mensuelles.
A la surface........	18°,2	10°,2
A 25 mètres........	16,3	6,3
A 50 mètres........	14,4	2,8
A 100 mètres.......	13,7	2,0
A 200 mètres.......	13,0	1,0
A 350 mètres.......	12,6	0,0

La température de la mer, à sa surface, est plus haute que celle de l'air pendant l'automne et l'hiver, et plus basse au printemps et en été. La moyenne annuelle est à peu près égale à celle de l'air; mais la température des couches profondes s'abaisse de plus en plus jusqu'à 12°,6, minimum qu'elle ne dépasse pas.

Variations diurnes et annuelles de températures, et profondeurs où elles cessent.

En discutant des observations de température, faites en France et en Belgique pour déterminer à quelle profondeur dans la terre cesse la variation diurne, on a vu qu'elle est à peu près nulle à la profondeur de 1^m,3, et la variation annuelle à 24 mètres. Le rapport de ces profondeurs est comme 1 : 19, ou comme l'unité est la racine carrée de 365, nombre de jours de l'année.

Des recherches analogues sur les températures de la mer m'ont conduit à peu près au même rapport, car j'ai trouvé que la variation diurne cessait vers 18 mètres, et la variation annuelle, à une profondeur comprise entre 350 et 400 mètres. Il ne m'a pas été possible de déterminer exactement la profondeur à laquelle s'arrête la variation annuelle, parce qu'au delà de 200 mètres, la variation de température est très-faible, et qu'ensuite, près des côtes, la limite se trouve quelquefois déplacée.

Pour trouver la profondeur à laquelle s'arrêtent les variations diurnes, j'ai entrepris des doubles séries d'observations de températures à des profondeurs successives, de mètre en mètre, jusqu'à 30, le matin au lever du soleil et le soir à son coucher, ou bien encore le soir à l'instant du coucher du soleil, et le lendemain à son lever.

Ces opérations ont présenté beaucoup de difficultés; car, dans le premier cas, la série obtenue le matin ne pouvait servir quand la mer était agitée dans la journée, ou bien,

dans le second, la série du soir était perdue quand la mer était agitée dans la nuit.

Or, on doit tenir compte de l'état de la mer puisque, s'il y a un peu de houle, les différentes couches se mélangent, et leurs températures se trouvent modifiées quelquefois jusqu'à une profondeur qui excède celle où s'arrête la variation diurne sensible. Pendant les premiers mois, je n'avais pas attaché assez d'importance à l'état de la mer ; aussi suis-je arrivé à des résultats erronés en trouvant, par limite, une profondeur plus grande qu'elle ne l'est réellement.

C'est en laissant de côté toutes les séries d'observation, dans l'intervalle desquelles la mer avait présenté quelques traces d'agitation, que j'ai pu déterminer le nombre précédent. Les trois quarts de mes observations ont été inutiles. Je vais indiquer celles qui ont été obtenues dans des circonstances favorables.

Tableau des variations de température dans la mer du soir et du lendemain matin.

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES soir.	TEMPÉRATURES matin.	DIFFÉR.
1844. [illegible]...	m 0	° 15,1	° 14,6	° 0,5
	1	15,1	14,6	0,5
	2	15,1	14,6	0,5
	4	15,0	14,5	0,5
	6	14,8	14,5	0,3
	10	14,6	14,4	0,2
	14	14,4	14,3	0,1
	*18	14,3	14,3	0,0
	22	14,3	14,2	0,1
Mai.......	m 0	° 19,6	° 17,9	° 1,7
	1	19,6	17,9	1,7
	2	19,5	17,8	1,7
	3	19,3	17,8	1,5
	4	19,2	17,8	1,4
	5	19,2	17,8	1,4
	6	19,1	17,7	1,4
	7	19,0	17,7	1,3
	8	18,9	17,7	1,2
	9	18,4	17,6	0,8
	10	18,3	17,4	0,9

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES soir.	TEMPÉRATURES matin.	DIFFÉR.
1844. Avril......	m 0	° 16,8	° 17,2	° —0,4
	1	16,8	16,6	0,2
	2	16,8	16,4	0,4
	4	16,5	15,8	0,7
	6	16,1	15,3	0,8
	10	15,6	15,1	0,5
	14	15,0	14,9	0,1
	*18	14,9	14,9	0,0
	22	14,9	14,9	0,0
Mai.......	m 0	° 17,0	° 17,1	° —0,1
	1	17,0	17,0	0,0
	2	17,0	16,6	0,4
	4	16,8	16,4	0,4
	6	16,6	16,2	0,4
	10	16,4	16,1	0,3
	14	16,3	16,0	0,3
	*18	16,3	16,0	0,3
	22	15,7	16,0	—0,3
	″	″	″	″
	″	″	″	″

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES soir.	TEMPÉRATURES matin.	DIFFÉR.
1844. Avril......	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
	″	″	″	″
Mai.......	m 0	° 17,4	° 17,7	° —0,3
	1	17,3	17,7	—0,4
	2	17,1	17,7	—0,6
	4	17,1	17,5	—0,4
	6	17,0	17,3	—0,3
	10	17,0	16,8	+0,2
	14	16,9	16,4	0,5
	18	16,6	16,4	0,2
	*22	16,4	16,3	0,1
	″	″	″	″
	″	″	″	″

La profondeur moyenne où cesse la variation est de 19 mètres.

Suite du tableau des variations de température du soir et du lendemain matin.

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES soir.	TEMPÉRATURES matin.	DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES soir.	TEMPÉRATURES matin.	DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES soir.	TEMPÉRATURES matin.	DIFFÉR.
1844.	m	o	o	o	**1844.**	m	o	o	o	**1844.**	m	o	o	o
Mai........	0	19,4	17,8	1,6	Mai........	0	17,0	17,3	—0,3	Mai........	0	17,6	17,5	+0,1
	1	19,4	17,8	1,6		1	17,0	17,3	—0,3		1	17,6	17,5	+0,1
	2	19,3	17,7	1,6		2	17,0	17,3	—0,3		2	17,6	17,5	+0,1
	4	19,3	17,3	2,0		4	17,0	17,2	—0,2		4	17,5	17,5	0,0
	6	19,3	17,0	2,3		6	17,0	17,1	—0,1		6	17,3	17,5	—0,2
	10	18,5	16,8	1,7		*10	17,0	17,0	0,0		10	17,2	17,4	—0,2
	14	17,3	16,5	0,8		14	17,0	17,0	0,0		14	17,1	17,2	—0,1
	18	16,8	16,4	0,4		18	17,0	17,0	0,0		*18	16,8	16,8	0,0
	*22	16,4	16,3	0,1		22	17,0	17,0	0,0		22	16,5	16,5	0,0
	m	o	o	o		m	o	o	o		m	o	o	o
Juillet	0	21,5	22,0	—0,5	Juillet	0	22,8	22,8	0,0	Juillet	0	23,6	21,4	2,2
	1	21,5	21,9	—0,4		1	22,8	22,8	0,0		1	23,0	20,9	2,1
	10	20,6	20,7	—0,1		10	21,7	20,8	0,9		10	20,0	19,5	0,5
	15	18,2	18,8	+0,4		15	20,8	20,0	0,8		15	19,0	19,1	—0,1
	*20	17,4	17,4	0,0		20	20,1	19,9	0,2		*20	18,6	18,5	0,1
	"	"	"	"		25	19,7	19,9	—0,2		"	"	"	"
	"	"	"	"		*30	19,6	19,7	—0,1		"	"	"	"

La profondeur moyenne où cesse la variation est de 19 mètres.

Tableau des variations de température dans la mer du matin et du soir du même jour.

DATES.	PROFON-DEUR.	TEMPÉRATURES (ciel variable)		DIFFÉR.	DATES.	PROFON-DEUR.	TEMPÉRATURES (ciel serein)		DIFFÉR.	DATES.	PROFON-DEUR.	TEMPÉRATURES (ciel couvert)		DIFFÉR.
		matin.	soir.				matin.	soir.				matin.	soir.	
					1844.					**1844.**				
	m	°	°	°		m	°	°	°					
	0	13,8	13,8	0,0	Mars	0	14,1	14,2	0,1	Mars	"	"	"	"
	1	13,7	13,8	0,1		1	14,0	14,1	0,1		"	"	"	"
	2	13,7	13,8	0,1		2	14,0	14,0	0,0		"	"	"	"
	3	13,7	13,8	0,1		4	13,8	14,0	0,2		"	"	"	"
	4	13,7	13,8	0,1		6	13,8	14,0	0,2		"	"	"	"
	6	13,6	13,8	0,2		10	13,7	13,9	0,2		"	"	"	"
	10	13,6	13,8	0,2		14	13,7	13,8	0,1		"	"	"	"
	14	13,4	13,8	0,4		*18	13,7	13,7	0,0		"	"	"	"
	*18	13,8	13,8	0,0		22	13,7	13,7	0,0		"	"	"	"
	22	13,8	13,8	0,0		"	"	"	"		"	"	"	"
	m	°	°	°		m	°	°	°		m	°	°	°
Avril	0	15,9	18,2	2,3	Avril	0	14,0	15,1	1,1	Avril	0	17,2	18,1	0,9
(Ciel serein.)	1	15,9	17,0	1,1		1	14,4	15,1	0,7		1	16 6	18,1	1,5
	2	15,6	16,3	0,7		2	14,4	15,1	0,7		2	16,4	18,1	1,7
	3	15,4	15,6	0,2		4	14,4	15,0	0,6		4	15,8	16,0	0,2
	4	15,3	15,5	0,2		6	14,4	14,8	0,4		*6	15,3	15,3	0,0
	5	15,2	15,3	0,1		10	14,3	14,6	0,3		10	15,1	15,1	0,0
	*6	15,1	15,2	0,1		14	14,3	14,4	0,1		14	14,9	15,0	0,1
	"	"	"	"		*18	14,3	14,3	0,0		18	14,9	14,9	0,0
	"	"	"	"		22	14,2	14,3	0,1		22	14,9	14,9	0,0

La profondeur moyenne à laquelle cessent les variations est à 17 mètres pour la seconde série.

Suite du tableau des variations de température dans la mer du matin et du soir du même jour.

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel variable)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel serein)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel couvert)		DIFFÉR.
		matin.	soir.				matin.	soir.				matin.	soir.	
1844.	m	o	o	o	**1844.**	m	o	o	o	**1844.**	m	o	o	o
Mai	0	17,8	18,4	0,6	Mai	0	19,2	19,6	0,4	Mai	0	18,6	19,4	0,8
	1	17,8	18,3	0,5		1	19,2	19,6	0,4		1	18,7	19,4	0,7
	2	17,8	18,2	0,4		2	19,2	19,5	0,3		2	18,9	19,3	0,4
	3	17,8	18,2	0,4		3	19,2	19,3	0,1		3	18,7	19,3	0,6
	4	17,8	18,1	0,3		4	19,2	19,2	0,0		4	18,7	19,2	0,5
	5	17,9	18,0	0,1		5	18,8	19,2	0,4		5	18,5	19,2	0,7
	6	18,0	18,0	0,0		6	18,6	19,1	0,5		6	18,4	19,2	0,8
	7	18,0	18,0	0,0		7	18,4	19,0	0,6		7	18,3	18,5	0,2
	8	18,1	18,0	0,0		8	18,2	18,9	0,7		8	18,3	18,5	0,2
	9	17,8	18,0	0,2		9	18,3	18,4	0,1		9	18,3	18,5	0,2
	10	17,8	18,0	0,2		*10	18,3	15,3	0,0		"	"	"	"
	11	17,8	18,0	0,2		"	"	"	"		"	"	"	"
	*12	17,8	17,9	0,1		"	"	"	"		"	"	"	"
	m	o	o	o		m	o	o	o		m	o	o	o
Mai ...... (Ciel variable.)	0	16,3	16,4	0,1	Mai	0	16,8	17,4	0,6	Mai ...... (Ciel variable.)	0	17,7	19,4	1,7
	1	16,3	16,4	0,1		1	16,8	17,3	0,5		1	17,7	19,4	1,7
	2	16,3	16,4	0,1		2	16,8	17,1	0,3		2	17,7	19,3	1,6
	4	16,3	16,4	0,1		4	16,6	17,1	0,5		4	17,5	19,3	1,8
	6	16,3	16,3	0,0		6	16,4	17,0	0,6		6	17,3	19,3	2,0
	10	16,2	16,2	0,0		10	16,4	17,0	0,6		10	16,8	18,5	1,7
	14	16,0	16,2	0,2		14	16,3	16,9	0,6		14	16,4	17,3	0,9
	18	15,9	16,2	0,3		18	16,3	16,6	0,3		18	16,4	16,8	0,4
	22	15,9	16,1	0,2		*22	16,3	16,4	0,1		*22	16,3	16,4	0,1

La profondeur moyenne à laquelle cessent les variations est à 17 mètres pour la seconde série.

Tableau des variations de température dans la mer du matin et du soir du même jour.

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel variable)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel serein)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel couvert)		DIFFÉR.
		matin.	soir.				matin.	soir.				matin.	soir.	
1844.	m	o	o	o	**1844.**	m	o	o	o	**1844.**				
Mars	0	13,8	13,8	0,0	Mars	0	14,1	14,2	0,1	Mars	″	″	″	″
	1	13,7	13,8	0,1		1	14,0	14,1	0,1		″	″	″	″
	2	13,7	13,8	0 1		2	14,0	14,0	0,0		″	″	″	″
	3	13,7	13,8	0,1		4	13,8	14,0	0,2		″	″	″	″
	4	13,7	13,8	0,1		6	13,8	14,0	0,2		″	″	″	″
	6	13,6	13,8	0,2		10	13,7	13,9	0,2		″	″	″	″
	10	13,6	13,8	0,2		14	13,7	13,8	0,1		″	″	″	″
	14	13,4	13,8	0,4		*18	13,7	13,7	0,0		″	″	″	″
	*18	13,8	13,8	0,0		22	13,7	13,7	0,0		″	″	″	″
	22	13,8	13,8	0,0		″	″	″	″		″	″	″	″
	m	o	o	o		m	o	o	o		m	o	o	o
Avril ..... (Ciel serein.)	0	15,9	18,2	2,3	Avril	0	14,0	15,1	1,1	Avril	0	17,2	18,1	0,9
	1	15,9	17,0	1,1		1	14,4	15,1	0,7		1	16 6	18,1	1,5
	2	15,6	16,3	0,7		2	14,4	15,1	0,7		2	16,4	18,1	1,7
	3	15,4	15,6	0,2		4	14,4	15,0	0,6		4	15,8	16,0	0,2
	4	15,3	15,5	0,2		6	14,4	14,8	0,4		*6	15,3	15,3	0,0
	5	15,2	15,3	0,1		10	14,3	14,6	0,3		10	15,1	15,1	0,0
	*6	15,1	15,2	0,1		14	14,3	14,4	0,1		14	14,9	15,0	0,1
	″	″	″	″		*18	14,3	14,3	0,0		18	14,9	14,9	0,0
	″	″	″	″		22	14,2	14,3	0,1		22	14,9	14,9	0,0

La profondeur moyenne à laquelle cessent les variations est à 17 mètres pour la seconde série.

Suite du tableau des variations de température dans la mer du matin et du soir du même jour.

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel variable)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel serein)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel couvert)		DIFFÉR.
		matin.	soir.				matin.	soir.				matin.	soir.	
1844.	m	°	°	°	**1844.**	m	°	°	°	**1844.**	m	°	°	°
Mai	0	17,8	18,4	0,6	Mai	0	19,2	19,6	0,4	Mai	0	18,6	19,4	0,8
	1	17,8	18,3	0,5		1	19,2	19,6	0,4		1	18,7	19,4	0,7
	2	17,8	18,2	0,4		2	19,2	19,5	0,3		2	18,9	19,3	0,4
	3	17,8	18,2	0,4		3	19,2	19,3	0,1		3	18,7	19,3	0,6
	4	17,8	18,1	0,3		4	19,2	19,2	0,0		4	18,7	19,2	0,5
	5	17,9	18,0	0,1		5	18,8	19,2	0,4		5	18,5	19,2	0,7
	6	18,0	18,0	0,0		6	18,6	19,1	0,5		6	18,4	19,2	0,8
	7	18,0	18,0	0,0		7	18,4	19,0	0,6		7	18,3	18,5	0,2
	8	18,1	18,0	0,0		8	18,2	18,9	0,7		8	18,3	18,5	0,2
	9	17,8	18,0	0,2		9	18,3	18,4	0,1		9	18,3	18,5	0,2
	10	17,8	18,0	0,2		*10	18,3	15,3	0,0		"	"	"	"
	11	17,8	18,0	0,2		"	"	"	"		"	"	"	"
	*12	17,8	17,9	0,1		"	"	"	"		"	"	"	"
	m	°	°	°		m	°	°	°		m	°	°	°
Mai	0	16,3	16,4	0,1	Mai	0	16,8	17,4	0,6	Mai	0	17,7	19,4	1,7
(Ciel variable.)	1	16,3	16,4	0,1		1	16,8	17,3	0,5	(Ciel variable.)	1	17,7	19,4	1,7
	2	16,3	16,4	0,1		2	16,8	17,1	0,3		2	17,7	19,3	1,6
	4	16,3	16,4	0,1		4	16,6	17,1	0,5		4	17,5	19,3	1,8
	6	16,3	16,3	0,0		6	16,4	17,0	0,6		6	17,3	19,3	2,0
	10	16,2	16,2	0,0		10	16,4	17,0	0,6		10	16,8	18,5	1,7
	14	16,0	16,2	0,2		14	16,3	16,9	0,6		14	16,4	17,3	0,9
	18	15,9	16,2	0,3		18	16,3	16,6	0,3		18	16,4	16,8	0,4
	22	15,9	16,1	0,2		*22	16,3	16,4	0,1		*22	16,3	16,4	0,1

La profondeur moyenne à laquelle cessent les variations est à 17 mètres pour la seconde série.

Suite du tableau des variations de température dans la mer du matin et du soir du même jour.

DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel serein)		DIFFÉR.	DATES.	PROFONDEUR.	TEMPÉRATURES (ciel variable)		DIFFÉR.
		matin.	soir.				matin.	soir.	
1844.					**1844.**				
	m	o	o	o		m	o	o	o
Mai ..	0	17,0	17,0	0,0	Mai ..	0	17,3	17,7	0,4
	1	17,0	17,0	0,0		1	17,3	17,7	0,4
	2	17,0	17,0	0,0		2	17,3	17,7	0,4
	4	17,0	17,0	0,0		4	17,2	17,7	0,5
	6	17,0	17,0	0,0		6	17,1	17,7	0,6
	10	17,0	17,0	0,0		10	17,0	17,6	0,6
	14	17,0	17,0	0,0		14	17,0	17,5	0,5
	18	16,9	17,0	0,1		18	17,0	17,2	0,2
	22	16,9	17,0	0,1		*22	17,0	17,0	0,0
	m	o	o	o		m	o	o	o
Juillet	0	22,4	21,5	−0,9	Juillet	0	22,2	23,6	1,4
(Variable, souvent couvert)	1	22,3	21,5	−0,8	(Ciel serein.)	1	21,0	23,0	2,0
	10	17,9	20,6	+0,7		10	19,0	20,0	1,0
	15	17,8	18,2	+0,4		15	18,5	19,0	0,5
	20	17,7	17,4	−0,3		20	18,2	18,6	0,4
	25	15,6	16,4	+0,8		25	17,8	18,0	0,2
	*30	15,4	15,4	0,0		*30	17,6	17,5	−0,1
	m	o	o	o		m	o	o	o
Août .	0	19,9	21,4	1,5	Août .	0	20,5	21,2	0,7
(Ciel variable.)	1	19,2	21,4	2,2	(Ciel serein.)	1	19,9	19,8	−0,1
	10	15,8	16,1	0,3		10	16,0	16,2	0,2
	15	15,8	16,0	0,2		*15	15,7	15,7	0,0
	*20	15,7	15,7	0,0		20	15,5	15,4	−0,1
	25	15,7	15,5	0,0		25	15,3	15,3	0,0
	30	15,0	15,3	0,3		30	15,3	15,1	−0,2

La profondeur moyenne à laquelle cessent les variations est à 17 mètres pour la seconde série.

Si l'on examine avec attention les variations de température du matin et du soir, à différentes profondeurs, on remarque qu'elles ne décroissent pas d'une manière continue, mais qu' [illegible] ésentent des maxima et des minima. Ils sont dus [illegible] et particulièrement à la houle qui n'est jam[illegible] ulle; l'agitation à la surface

de la mer produit, en effet, un refroidissement dans les couches tout à fait supérieures, et un échauffement dans celles qui sont un peu au-dessous. Par conséquent, si l'on suppose la mer calme le matin et la mer houleuse vers le soir, en comparant les températures prises le matin à celles prises le soir, on verra que le minimum de différence a lieu à la surface, et le maximum au-dessous.

En prenant la moyenne des profondeurs auxquelles la température du matin est égale à celle du soir, dans le premier tableau nous trouvons 17 mètres.

Dans le second tableau, qui contient les observations du soir et celles du lendemain, la moyenne profondeur est 19 mètres. La moyenne de ces deux nombres est 18. Ainsi, dans la mer, la limite où deviennent insensibles les variations diurnes de température est treize fois plus éloignée que celle obtenue par les températures dans la terre.

La température ne décroît pas toujours au-dessous de la surface de la mer.

La température des couches atmosphériques est d'autant moindre que ces couches sont plus élevées au-dessus du sol. Il y a cependant une exception pendant les nuits, par un temps serein et calme : alors, un thermomètre, placé à 2 mètres au-dessus du sol, peut marquer une température inférieure de 2 à 3 degrés à celle qu'indique un thermomètre suspendu en l'air, à une hauteur de 15 à 20 mètres.

Il existe un fait analogue pour la mer. Le soir, après une journée calme et sereine, la température à la surface est notablement plus élevée que celle qui a lieu à quelques mètres au-dessous. La différence, pour une profondeur de 2 mètres, peut aller jusqu'à 6 degrés. Mais, quand pendant la nuit suivante le ciel est encore serein et la mer calme, on trouve le matin une inversion dans la distribution des températures des couches supérieures. Nous allons en donner plusieurs exemples.

	1er MAI.			17 MAI.	
	Profondeur.	Température.		Profondeur.	Température.
6 h. du matin.	A la surf.	16°,0	6 h. du matin.	A la surf.	17°,6
	A 1 mètre.	16,3		A 1 mètre.	17,6
	A 2 mètres.	16,3		A 2 mètres.	17,7
				A 3 mètres.	17,9
				A 4 mètres.	17,6
	22 MAI.			13 AVRIL.	
	Profondeur.	Température.		Profondeur.	Température.
6 h. du matin.	A la surf.	18°,6	6 h. du matin.	A la surf.	14°,0
	A 1 mètre.	18,7		A 1 mètre.	14,4
	A 2 mètres.	18,9		A 2 mètres.	14,4
	A 3 mètres.	18,7			

L'augmentation de température a lieu jusqu'à 2 ou 3 mètres et peut atteindre quatre dixièmes de degré.

J'ai dit, au commencement de ce travail, que je pensais qu'à partir des couches où la température est invariable pendant toute l'année, la température devait aller en s'élevant jusqu'au fond de la mer à cause de la chaleur communiquée par les couches terrestres, et que si jusqu'à présent on n'avait pas constaté cette inversion, c'est que les instruments dont on s'était servi n'avaient pas pu l'accuser.

J'ai fait quelques tentatives pour vérifier cette manière de voir, mais malheureusement je ne suis arrivé qu'à des résultats peu importants. Ce n'est que quelques mois avant mon dépar[illegible]que mes expériences ont été commencées, et, [illegible] la mer était souvent mauvaise; aussi n'ai-j[illegible]petit nombre d'occasions d'aller

expérimenter. Je n'ai pas pris non plus la précaution de garantir mes thermomètres à retournement de la pression de la mer, parce que je croyais alors que l'augmentation de température près du fond était assez rapide pour dépasser la diminution du volume produit par la pression. Voici, au reste, le détail de mes expériences :

En novembre, deux thermomètres à minimum à retournement ont été descendus à 900 mètres de profondeur. On les a fait basculer et puis ramenés à la surface. Une portion de mercure avait déversé dans les deux instruments, et le volume de ce mercure, mesuré exactement, a indiqué une variation de température de 2 degrés. Ainsi dans cette opération, les thermomètres, après avoir traversé la couche la plus froide, avaient rencontré, en descendant, une autre couche dont la température était plus élevée d'au moins 2 degrés.

En décembre, le même essai a été fait aux profondeurs de 20, 100, 400 et 1 200 mètres, et le déversement n'a pas eu lieu.

Malgré le peu de succès de ces tentatives, je persiste à croire que la température doit s'élever d'une manière sensible près des couches terrestres du fond de la mer, et, dans tous les cas, on ne pourra affirmer le contraire qu'en employant le moyen de vérification que j'ai indiqué, ou un autre analogue.

Des thermométrographes ont été plongés dans l'Océan à des profondeurs de 2000 à 4000 mètres, et l'index minimum a accusé une température de 2 ou 3 degrés au-dessus de zéro; mais on n'a pu déterminer où était située la couche d'eau froide, ni quelle était son épaisseur.

A quoi est égale la température minimum invariable des couches profondes de la Méditerranée.

Lorsque le capitaine d'Urville partit, il y a quelques

années, pour sa première campagne de l'*Astrolabe*, M. Arago eut la pensée qu'il pourrait être utile de rechercher si les phénomènes de l'Océan, quant à la température des couches profondes, se présenteraient dans toute leur pureté dès qu'on se trouverait à l'ouest du détroit de Gibraltar.

Sur sa recommandation expresse, quelques observations de température furent prises à peu de distance de Cadix, et elles donnèrent précisément ce qu'on aurait trouvé dans la Méditerranée.

Ce fait curieux établissant qu'aucune partie du courant sous-marin d'eau froide, qui arrive des pôles, ne franchit le seuil du détroit de Gibraltar, il a fallu chercher une autre cause à la température des couches inférieures de la Méditerranée.

Pour y arriver, nous allons d'abord parler des observations qui ont été faites dans la Méditerranée, et qui nous ont servi à déterminer la température minimum des couches inférieures.

Dans les différents sondages que j'ai eu occasion d'entreprendre sur les côtes de l'Algérie, j'ai constamment reconnu que cette température variait entre 12 et 13 degrés, et qu'elle était moyennement égale à 12,6.

Ces résultats étant tout à fait insuffisants pour fixer la température moyenne minimum des couches profondes du premier bassin de la Méditerranée, j'ai dû avoir recours aux observations du capitaine Bérard, exécutées sur d'autres points très-éloignés de ceux où j'ai opéré.

Observations du capitaine Bérard.

		Profondeur.	Température.
Près des côtes de France..........	Le 23 novembre, à 7 milles au sud du cap Sepet, près de Toulon...	mètr. 1233	° 12,6
Près des côtes d'Espagne...........	Le 15 novembre, latit. 39° 20', longit. O. 1° 44', entre le cap St-Martin et les îles Colombrettes......	1000	12,6
Près des côtes des Baléares.........	Le 26 juin 1831, entre Majorque et la côte d'Afrique, latit. 38° 29', long. E. 1° 21'.................	2000	12,7
Près des côtes des Baléares.........	Le 27 juin, latit. 38° 17', longit. E. 1° 1'......................	1000	12,4
Près des côtes de l'Algérie........	Le 9 août, à 10 milles au nord de Bougie......................	1201	12,9

Les nombres précédents établissent que sur les côtes de France, d'Espagne et d'Algérie, la température est toujours à peu près égale à 12°,6 dans des saisons différentes ; pour ce motif, nous pensons qu'il est permis de conclure que la température minimum des couches inférieures du premier bassin de la Méditerranée est à peu près constante et égale à 12°,6.

Nous avons dit précédemment, en parlant de la température de la mer à diverses profondeurs, qu'une des propriétés des liquides était celle-ci, que *généralement* la température moyenne d'une couche horizontale était d'autant plus élevée que la couche observée était plus près de la surface. Nous avons rendu compte de ce fait de la manière suivante : tant que les couches supérieures sont plus chaudes que les inférieures, le changement de température n'a lieu que par voie de rayonnement et de conductibilité. Comme la seconde de ces deux propriétés est très-faible pour l'eau, les

diverses couches tendent à conserver leurs températures. Quand, au contraire, les couches supérieures sont les plus froides, l'équilibre devenant instable, l'échange ne tarde pas à s'effectuer, et le mélange entre les couches ne s'arrête que quand l'équilibre de température est établi, c'est-à-dire quand elle est la même dans toute l'épaisseur de la colonne liquide.

D'après ces conditions, il y avait lieu de supposer 1° que la température du fond de la mer devait être inférieure à la température moyenne annuelle de la surface; 2° qu'elle devait se rapprocher beaucoup de la température moyenne de la surface de la mer pendant les mois d'hiver.

Les nombres précédents confirment, en effet, la première partie de cette proposition.

Nous allons donner le tableau des températures moyennes à la surface de la mer pendant les mois d'hiver pour Toulon et pour Alger. Comme ces deux villes se trouvent placées à peu près aux extrémités nord et sud de la Méditerranée, nous pourrons considérer la demi-somme des températures moyennes de ces villes, comme exprimant les températures moyennes du premier bassin de la Méditerranée, et cette manière de voir paraîtra d'autant plus exacte, qu'on remarquera que les températures moyennes ne diffèrent pour le même mois, dans ces deux villes, que d'environ 2 degrés.

La température moyenne de chaque jour a été déterminée par la demi-somme des températures à la surface, au lever et au coucher du soleil.

Les observations d'Alger ont été faites à bord d'un bâtiment de l'État qui garde l'entrée du port; celles de Toulon ont été prises à bord de la frégate l'*Iphigénie*, par M. Kosmann, officier de marine, et elles m'ont été communiquées par M. Loetcher, professeur de physique au collége de Toulon. Les thermomètres employés ont été soigneusement comparés à des étalons dont la marche était bien connue. Les températures ont été obtenues en plongeant un seau

dans la mer pendant plusieurs minutes, qu'on retirait plein d'eau dans laquelle plongeait le thermomètre.

Les températures observées à bord de l'*Iphigénie* n'ont pas seulement été prises dans la rade de Toulon, mais encore aux environs des îles d'Hyères, de la ville de Nice et de Villefranche, pendant plusieurs voyages de la frégate; on doit donc les regarder comme exprimant les températures moyennes de la partie nord de la Méditerranée.

Températures prises à la surface de la mer.

	Décembre.		Janvier.		Février.		Mars.		Avril.	
	Alger.	Toulon.	Alger.	Toulon.	Alger.	Toulon.	Alger.	Toulon.	Alger.	Toulon.
	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°
1	"	"	15,4	13,5	14,0	12,7	13,4	12,1	15,1	14,0
2	"	"	15,1	13,2	11,7	11,0	13,1	11,7	14,7	13,4
3	"	"	15,2	13,4	12,0	11,9	13,5	11,4	15,0	12,2
4	"	"	14,1	13,2	"	12,2	13,8	10,2	15,0	13,0
5	15,3	"	"	13,0	"	12,9	13,7	10,5	15,0	12,8
6	15,6	"	15,1	13,6	13,6	12,7	13,9	10,6	....	13,8
7	15,7	"	14,7	12,7	13,5	11,9	14,1	11,0	15,0	13,5
8	15,7	"	14,2	12,5	14,0	12,0	14,0	11,8	15,0	14,6
9	15,7	"	14,1	12,9	13,3	11,7	13,7	11,4	15,3	14,0
10	15,8	"	14,2	13,2	13,5	12,2	13,4	11,7	14,9	13,6
11	15,6	"	14,5	12,7	13,4	12,5	13,4	10,7	14,6	"
12	15,4	"	14,5	12,4	13,5	12,4	13,6	11,2	14,6	"
13	15,4	"	14,5	12,4	13,4	12,5	14,1	11,1	....	"
14	15,7	"	14,3	11,7	13,4	12,4	14,1	11,3	15,1	"
15	15,7	"	14,2	11,7	12,9	11,4	14,0	12,5	14,7	"
16	16,0	"	14,2	11,6	12,6	11,4	15,4	12,5	14,6	"
17	16,1	"	14,2	12,7	13,0	11,3	14,8	11,8	14,6	"
18	16,2	"	14,1	12,0	12,8	11,9	14,3	11,9	15,4	"
19	16,4	"	14,1	12,0	12,8	11,7	13,9	12,6	15,5	"
20	16,1	"	14,2	11,0	12,9	12,4	13,6	10,1	"	"
21	16,0	"	13,9	10,2	13,3	12,1	13,2	11,2	"	"
22	15,4	"	14,0	11,5	13,4	11,7	13,2	"	"	"
23	15,2	"	13,8	11,0	13,2	11,7	13,1	"	"	"
24	15,7	14,5	14,2	11,2	13,4	11,7	13,2	"	"	"
25	15,4	14,5	14,1	11,7	13,3	10,8	13,1	"	"	"
26	15,4	13,7	"	11,2	14,0	11,8	13,5	"	"	"
27	15,3	14,0	14,3	11,5	13,5	12,0	13,7	"	"	"
28	15,7	13,7	14,2	10,7	13,2	12,2	13,9	"	"	"
29	15,6	14,0	14,3	12,7	"	"	14,7	"	"	"
30	15,7	13,7	14,1	11,5	"	"	14,7	"	"	"
31	15,0	13,7	14,2	12,2	"	"	15,6	"	"	"
Moy.	15,6	13,8	14,3	12,1	13,2	11,9	13,9	11,3	14,9	13,4

Ce tableau fait voir que la température à la surface de la mer ne descend jamais au-dessous de 10 degrés.

Températures moyennes mensuelles de la mer à sa surface.

	Décembre.	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.
Alger	15°,6	14°,3	13°,2	13°,9	14°,9
Toulon	13,8	12,1	11,9	11,3	13,4
Moyennes	14,7	13,2	12,5	12,6	14,2

La température moyenne de l'hiver, comptée à partir de janvier, est de 11,7 pour Toulon.

La température moyenne pour Alger est de 13,8.

La moyenne de ces deux nombres donne la température moyenne de la Méditerranée pendant l'hiver; elle est égale à 12,7. Ce nombre est précisément le même que celui que nous avons indiqué comme représentant la température minimum invariable des couches profondes.

Ce résultat est fort intéressant, car il confirme l'opinion déjà émise par M. Arago, qui s'était appuyé sur d'autres considérations, que la température froide du fond de la Méditerranée n'est pas déterminée par l'entrée des eaux de l'Océan par le détroit de Gibraltar.

Conclusions.

1°. Près des côtes de la Méditerranée, la température à la surface de la mer est notablement plus haute qu'au large pendant le jour, et plus basse quelquefois pendant la nuit. Près des côtes de l'Océan, la température à la surface de la mer est plus basse qu'au large;

2°. La température moyenne de l'année à la surface est à peu près égale à celle de l'air. Au printemps et en été, la température moyenne de la mer est inférieure à celle de l'air. En automne et en hiver, le contraire a lieu. Jamais la

température de la surface ne descend au-dessous de 10 degrés en hiver. En été, elle peut aller jusqu'à 26 degrés.

3°. La variation diurne de la température cesse d'être sensible à 16 ou 18 mètres, et la variation annuelle à 300 ou 400 mètres.

4°. Le matin, après une nuit sereine et calme, la température de la surface est plus froide que celles des couches situées à quelques mètres au-dessous.

5°. Les expériences connues jusqu'à présent n'établissent pas que la température près du fond de la mer est aussi froide que celle indiquée par l'index à minima du thermométrographe ordinaire. J'ai proposé une méthode qui pourra décider la question.

6°. La température minimum des couches profondes de la Méditerranée est égale à la moyenne des températures de l'hiver à la surface.

Dans la partie méridionale, la température décroît généralement toute l'année, depuis la surface jusqu'à 300 ou 400 mètres. Dans la partie septentrionale, au contraire, la température augmente en hiver jusqu'à cette profondeur; il semble donc que la froide température du fond de la Méditerranée n'est pas déterminée par l'entrée des eaux de l'Océan, mais seulement par la précipitation des couches supérieures pendant l'hiver.

APERÇU

Sur l'histoire des courants électriques induits par le magnétisme terrestre;

Par M. MELLONI.

(Lu à l'Académie royale des Sciences de Naples, dans la séance du 3 juin 1845.)

Lorsque] 'écouvrit, il y a environ quatorze ans, ce nou 'ourants électriques instantanés,

développés dans les circuits formés d'un métal quelconque par le rapprochement ou l'éloignement soudains d'un barreau aimanté, il en tira aussitôt la conséquence que, si un simple changement de position suffisait pour reproduire le courant dans le circuit métallique soumis à l'action de l'aimant, le fluide électrique devait, de toute nécessité, circuler chez les métaux en mouvement par la seule action magnétique du globe terrestre.

Pour mettre cette pensée à l'épreuve de l'expérience, il eut recours aux deux moyens suivants : Une hélice multiple de fil de cuivre, composée de douze spirales concentriques appuyées l'une sur l'autre, en sorte que tout contact métallique fût empêché par l'interposition de bandes de mousseline et autres matières isolantes, ayant été appliquée à un cylindre de fer doux, de 1 pied de longueur et de $\frac{7}{8}$ de pouce de diamètre, qui en occupait tout l'espace vide intérieur; et les deux bouts de cette hélice, mis en communication avec les extrémités d'un rhéomètre multiplicateur, on disposa le cylindre ainsi revêtu de fil selon la direction de l'aiguille d'inclinaison, et on le renversa ensuite rapidement dans le plan du méridien magnétique; de manière que ses deux extrémités venant à se remplacer mutuellement, le cylindre reprit, après le renversement, la direction qu'il avait d'abord. L'index du rhéomètre parcourut plusieurs degrés du cadran et revint ensuite sur le zéro. Le cylindre étant renversé de nouveau, l'index rhéométrique décrivit un arc opposé au premier, et reprit encore, comme auparavant, sa position naturelle d'équilibre. En répétant deux ou trois fois cette opération, de manière à rendre les inversions conspirantes avec les oscillations, l'aiguille indicatrice du rhéomètre oscilla dans un arc de 150 à 160 degrés.

M. Faraday approcha brusquement tantôt l'un, tantôt l'autre bout du cylindre recouvert de fil, des pôles d'un aimant artificiel doué d'une grande puissance, et s'assura

que les courants excités ainsi dans l'hélice étaient parfaitement identiques à ceux qu'il venait d'obtenir par l'action du globe. Cependant l'illustre physicien anglais ne tarda pas à s'apercevoir que son expérience n'allait pas directement au but proposé. En effet, la force magnétique de la terre, disait-il, n'agit pas seulement sur l'hélice de cuivre, mais aussi, et surtout, sur le cylindre de fer, qui devient un *aimant de position* dont les pôles ne changent pas de place malgré les renversements ; en sorte que le cylindre intérieur de fer doux produit sur le fil de cuivre le même effet d'un barreau aimanté, alternativement introduit et retiré par le même bout, dans l'hélice directe et inverse, en troublant ainsi à chaque mouvement l'équilibre du fluide électrique. La plus grande partie des courants induits dans cet appareil ne dérive donc pas *immédiatement* du magnétisme terrestre. M. Faraday ôta donc le fer, et ayant soumis l'hélice seule aux mêmes alternatives de mouvement d'inclinaison et de repos, il vit le rhéomètre donner encore des indications semblables aux précédentes, mais beaucoup plus faibles. Cependant l'index rhéométrique oscilla dans un arc de 80 à 90 degrés, lorsqu'on réitéra l'opération dix à douze fois, en ayant soin de faire coïncider les inversions de l'hélice avec les oscillations de l'aiguille aimantée.

Ces expériences se trouvent décrites dans deux excellents Mémoires bien connus des physiciens, que M. Faraday publia dans les *Transactions philosophiques* de la Société royale de Londres pour l'année 1831, Mémoires traduits en français et insérés dans la *Bibliothèque universelle* de Genève et dans les *Annales de Chimie et de Physique* de Paris de la même année, où chacun peut les consulter à son aise. Nous avons voulu les rappeler avec quelques détails pour m[illegible] l'état de la question dès les premiers travaux sur [illegible] induits par le magnétisme terrestre, et ôter [illegible] ntion de découverte à ceux qui

n'ont fait que répéter, par la suite, avec des appareils tout à fait analogues, les observations de M. Faraday.

Il est juste, toutefois, que l'on fasse une exception honorable en faveur de deux ingénieux physiciens italiens, Nobili et M. Antinori, qui eurent à peine connaissance de l'induction électrique que M. Faraday venait de découvrir dans les aimants, qu'ils parvinrent aux deux expériences relatives au magnétisme terrestre avant d'avoir lu les Mémoires de l'auteur, et les inventèrent ainsi réellement une seconde fois. Mais ces nouvelles recherches ayant une date postérieure, les physiciens n'ont jamais hésité sur l'origine de la découverte qui fut toujours attribuée, avec raison, au génie de M. Faraday.

La force d'induction électrique de notre planète étant bien constatée par la déviation de l'aiguille aimantée, il ne s'agissait plus que de trouver le moyen de rendre les courants induits suffisamment énergiques, afin d'obtenir les autres propriétés de l'électricité dynamique, savoir : les actions chimiques, la secousse, l'étincelle et l'incandescence de la combustion des métaux.

Occupé de ses belles recherches sur la décomposition des corps par le moyen des courants hydro-électriques, M. Faraday ne fit aucune tentative pour obtenir ces phénomènes, qui, tout en étant des conséquences bien connues de la théorie, devaient cependant recevoir la sanction de l'expérience ; et Nobili, qui avait commencé une série d'observations tendantes au même but, fut enlevé à l'Italie et aux sciences physiques, où il avait fait de si brillantes découvertes. Quelque temps avant sa mort, il publia cependant un second travail sur les phénomènes d'induction terrestre où il démontra, avec le concours de M. Antinori, que le courant excité au moment où l'hélice quittait la position de l'aiguille aimantée, était dirigé dans le même sens que celui qui apparaissait lorsque l'hélice renversée reprenait sa direction primitive. Dans ce même Mémoire, Nobili et

M. Antinori prouvèrent aussi la nécessité de prendre en considération l'ampleur des spirales, lorsqu'on répétait la dernière expérience de M. Faraday, où les courants se développent directement sur le fil de cuivre, sans l'action intermédiaire du fer doux ; car, en construisant avec une longueur donnée de fil des spirales de plus en plus amples, depuis quelques centimètres jusqu'à 3 mètres de largeur, ils obtinrent des effets dont l'intensité alla toujours en augmentant avec la grandeur du diamètre de l'hélice (1). Mais les notions très-imparfaites que l'on possédait alors sur la manière de comparer les intensités des divers courants électriques au moyen des galvanomètres multiplicateurs, les induisirent à considérer comme des lois générales les effets particuliers qui provenaient de la combinaison de quelques-uns de ces appareils avec le fil de cuivre employé; et leurs expériences, tout ingénieuses qu'elles étaient, ne fournirent la mesure précise d'aucun des éléments de la question.

Alors toutes les tentatives pour obtenir avec le magnétisme terrestre, la secousse, l'étincelle et les décompositions chimiques, semblèrent comme suspendues pendant plusieurs années consécutives, et les physiciens se contentèrent de constater le phénomène de l'induction électro-magnétique du globe par la déviation de l'aiguille aimantée.

M. Antinori annonça bien à quelques-uns de ses amis qu'il croyait avoir obtenu des signes d'action chimique lorsqu'il essayait l'une des grandes spirales appartenent au Musée du grand-duc de Toscane (2) ; mais son expérience n'ayant été ni décrite ni répétée, les physiciens ne purent s'assurer si de telles indications provenaient réellement des courants d'induction terrestre : en sorte que le phénomène de la décomposition des corps au moyen de ces courants

---

(1) *Antologia di Firenze*, nº 138. Memorie ed instrumenti del Car.-Leopoldo Nobili.

(2) *Elementi di* [illegible] di F. Marcet, tradatti dall'abate L. Marsili. Firenze, 18[illegible] [illegible]ndice.

ne pût être considéré comme un fait acquis à la science.

En attendant, les notions relatives aux courants d'induction excités par les aimants devenaient de plus en plus complètes. Clarke et Pixii trouvaient le moyen de rendre conspirants les deux courants opposés dus au rapprochement et à l'écartement du circuit métallique; ils reproduisaient d'une manière simple et commode l'étincelle déjà obtenue par M. Faraday, Nobili et M. Antinori, et obtenaient l'incandescence des fils de platine, la combustion du fer, la secousse et la décomposition de l'eau. MM. Ohm, Fechner, Pouillet, Becquerel, Matteucci, Peltier, de la Rive étudiaient avec succès les propriétés des diverses espèces de courants électriques, et montraient nettement pourquoi les *actions* que l'on est convenu d'appeler *physiques*, savoir : l'étincelle, l'incandescence et la combustion des métaux, exigent un petit nombre et une grande largeur dans les couples des électromoteurs hydro-électriques et thermo-électriques, ou peu d'étendue et une grande section du fil métallique dans les expériences d'induction; et pourquoi la multiplicité des couples chez les appareils de Volta et de Seebeck, et la longueur des fils daus les expériences de M. Faraday, étaient nécessaires à la production des effets chimiques.

Profitant de ces nouvelles découvertes, les professeurs Linari et Palmieri reprirent, vers la fin de l'année 1840, l'étude des courants induits par le magnétisme terrestre, et après quelques années d'application et d'essais, ils annoncèrent à l'Académie qu'ils venaient d'obtenir la secousse et la décomposition de l'eau moyennant un appareil de leur invention, auquel ils donnèrent le nom de batterie *magnéto-électro-tellurique*. Nous ne rapporterons pas ici la description de cet appareil déjà insérée dans les *Comptes rendus* de l'Académie (1). Nous dirons seulement que le principe

---

(1) Année 1843, 1er semestre, p. 1442 des *Comptes rendus*, et n° 17 du *Rendi conto* de l'Académie royale des Sciences de Naples.

qui leur a servi de base est celui de la première expérience de M. Faraday, avec cette différence qu'au lieu d'un cylindre, les auteurs employèrent une série de tubes de fer, et obtinrent ainsi le double avantage de conserver une plus grande quantité de fil de cuivre près du corps inducteur, et d'avoir une moindre masse à mouvoir, sans diminuer pour cela l'intensité de l'action magnétique qui réside entièrement dans les couches superficielles, comme l'ont prouvé les expériences de Nobili, de M. Haldat et d'autres physiciens. Les courants électriques qui parcouraient les hélices étaient recueillis par un mécanisme analogue à celui de la machine de Clarke, et transmis ensuite à l'eau acidulée ou aux mains de l'expérimentateur, selon que l'on voulait obtenir l'une ou l'autre des deux actions.

Chargé par l'Académie d'examiner les expériences de MM. Palmieri et Linari, nous crûmes indispensable de mettre d'abord les deux faits annoncés à couvert de tout soupçon qu'on aurait pu élever contre leur véritable origine. Après les avoir nettement observés, nous fîmes donc placer l'axe de rotation de la machine dans le plan du méridien magnétique, en sorte que les tubes et leurs hélices tournaient alors perpendiculairement à ce plan, et les deux phénomènes disparurent tout à fait, quoique la vitesse de la rotation, le frottement des axes et les positions occupées successivement par les tubes à l'égard des autres pièces métalliques de l'appareil fussent exactement les mêmes qu'ils étaient d'abord. La secousse et la décomposition de l'eau par le moyen des courants électriques d'induction terrestre furent alors, à notre avis, complétement démontrées, et nous le déclarâmes dans notre Rapport du 25 avril 1843. Ces actions, toutes faibles qu'elles étaient, nous parurent même suffisantes pour pouvoir prédire, avec beaucoup de probabilité, qu'elles conduiraient tôt ou tard à la manifestation de l'ét [illegible] pourquoi nous montrâmes le désir que l'on [illegible] eurs les moyens de continuer leurs études s[illegible]on; et l'Académie, en vou-

lant bien accueillir notre opinion, fit en sorte que MM. Linari et Palmieri reçurent du Gouvernement un honorable subside destiné à compenser une partie de leurs frais.

L'Académie n'eut pas à se repentir de l'encouragement qu'elle venait d'accorder, puisque les deux auteurs obtinrent effectivement, quelques mois plus tard, l'étincelle électrique avec leur appareil d'induction terrestre.

Nous fûmes chargés de nouveau de l'examen de ce troisième fait, et nous nous convainquîmes également de son origine tellurique, comme il résulte d'un second Rapport que nous eûmes l'honneur de lire à l'Académie dans sa séance du 23 avril 1844. En déclarant notre conviction pleine et entière sur l'apparition de l'étincelle par l'action du globe, il nous parut toutefois convenable d'engager MM. Palmieri et Linari de chercher à reproduire par l'action directe de la terre sur les hélices de cuivre les phénomènes obtenus avec l'intermédiaire du fer doux, en suivant ainsi la route tracée par M. Faraday à l'égard de la déviation de l'aiguille aimantée. Cette invitation ne put être malheureusement acceptée que par un seul des auteurs, le professeur Linari se trouvant affecté d'une terrible ophthalmie qui lui laisse peu d'espoir d'une guérison complète.

Le succès répondit à l'attente comme dans les cas précédents ; et maintenant, par les soins de M. Palmieri, l'étincelle, la secousse et la décomposition de l'eau peuvent s'obtenir moyennant une simple spirale de cuivre tournant autour de l'un de ses diamètres, dirigé perpendiculairement au méridien magnétique.

Nous abandonnerons à l'auteur la description précise de la figure de cette courbe, de la longueur, de l'épaisseur et de la disposition du fil dont elle se compose, et nous nous bornerons à dire que ses expériences, répétées plusieurs fois en notre présence, nous ont parfaitement convaincus de la reproduction des trois phénomènes par l'induction directe de la terre sur la spirale de cuivre.

Si l'on nous demande quelles sont les dimensions et la qualité des fils, la figure et le diamètre des spirales *les plus propres* à la manifestation des actions physiques et chimiques de ces courants directement excités par le magnétisme terrestre, nous répondrons franchement que les expériences de l'auteur ne nous semblent pas renfermer les éléments nécessaires à la solution du problème.

M. Palmieri pense qu'une seule spirale continue, composée avec un fil d'une grosseur égale ou supérieure à $1 \frac{1}{2}$ millimètre, est suffisante pour avoir l'un et l'autre genre d'action. Mais si, au lieu de deux hélices, l'une spécialement destinée aux effets physiques et l'autre aux effets chimiques, on croyait convenable de n'en employer qu'une seule, il nous paraît hors de doute que l'on devrait d'abord trouver, par une série d'expériences comparatives, la limite où l'allongement ultérieur du fil ne produit plus aucune augmentation dans la *tension* du courant d'induction; et, ayant ainsi déterminé *la longueur plus convenable aux actions chimiques*, établir ensuite, avec la même qualité de fil, d'autres expériences afin d'avoir la limite, *nécessairement inférieure*, des courants les plus aptes à produire les actions *physiques*. Cela posé, au lieu de former avec le fil unique destiné à reproduire les deux genres de phénomènes une spirale continue, on devrait évidemment composer la courbe d'autant de portions détachées que le fil du *maximum d'effet physique* est contenu dans le fil du *maximum d'effet chimique*. Effectivement, si l'on faisait communiquer ensemble l'extrémité de la première section avec le commencement de la seconde, la fin de la seconde avec le commencement de la troisième, et ainsi de suite, on aurait la spirale la plus favorable aux actions chimiques; et, en mettant en communication toutes les extrémités initiales d'un côté et toutes les extrémités finales de l'autre, on obtiendrai[illegible]t des différentes sections ainsi combinées un [illegible]tricité dynamique beaucoup

plus efficace pour les actions physiques que le courant électrique développé dans ces mêmes sections communiquant bout à bout.

Deux fils d'égale longueur, l'un de cuivre, l'autre de fer, réunis ensemble par une de leurs extrémités de manière à former un fil de longueur double, étant interposés dans le *circuit extérieur* de la machine de Clarke, offrent au passage du double courant d'induction électro-magnétique une résistance un peu plus forte que ces mêmes fils divisés en deux ou quatre portions alternativement réunies; en sorte que le courant passe du fer au cuivre, du cuivre au fer, et ainsi de suite. Ce curieux phénomène, découvert par M. de la Rive, se reproduit-il également sur les courants dus à l'induction du globe? Alors il serait fort intéressant d'étudier l'effet d'une semblable disposition dans le *circuit intérieur,* afin de savoir s'il conviendrait de former l'hélice avec des spires alternativement composées de deux métaux différents.

Dans un précédent travail, entrepris par M. Palmieri avant son association scientifique avec M. Linari, ce physicien observa que, entre toutes les figures isopérimètres, l'ellipse, tournant autour de son grand axe, était peut-être la plus efficace pour produire la déviation de l'aiguille aimantée en vertu de l'induction terrestre (1). M. Palmieri a donc construit sous forme elliptique la spirale de son appareil. Mais quel rapport doit-on donner aux deux axes de la courbe pour avoir le maximum d'effet? Quelle est la valeur absolue de ces dimensions?

Si les observations de Nobili et de M. Antinori sur l'influence du diamètre étaient applicables à toute grandeur et à un fil quelconque, et si, par conséquent, en augmentant graduellement les dimensions de la spirale, on gagnait toujours dans la force des courants d'induction terrestre, il

---

(1) *Il Progresso,* journal napolitain; n° 53; année 1840.

ne s'ensuivrait pas que l'on dût amplifier outre mesure la grandeur de la spirale, car la ténacité des matériaux employés présenterait bientôt une barrière que l'on ne pourrait outrepasser; et l'on retrouverait également une limite dans la vitesse de rotation si on ne savait déjà que, arrivée à un certain point, l'augmentation de cette vitesse nuit au développement des phénomènes d'induction.

Mais il nous semble qu'il n'existe aucune donnée d'où l'on puisse inférer que l'on doive si vite atteindre la limite où un prolongement ultérieur du fil ne communique plus aucune augmentation de force au courant induit.

Et ici la comparaison des effets analogues fournis par les machines électro-magnétiques n'a aucune valeur, parce que dans ces machines, l'induction dérivant presque totalement du fer sur lequel s'appuie le fil de cuivre, celui-ci, comme M. Palmieri l'observe avec une parfaite justesse à l'égard des tubes de la batterie *magnéto-électro-tellurique*, est bientôt tellement éloigné, par la superposition des tours successifs de la spirale, qu'il ne ressent presque plus l'action électro-motrice du corps inducteur : en sorte que, après avoir employé une certaine quantité de fil, le reste augmente la résistance au mouvement du fluide électrique sans accroître sensiblement la force du courant; tandis que chaque nouvelle spire ajoutée à l'hélice de cuivre soumise à l'action directe du globe terrestre ne se trouve point sujette, en vertu du plus grand éloignement de l'axe de rotation, à un affaiblissement de la force inductrice, mais reçoit toujours la même quantité d'action, si elle ne gagne même quelque peu par les observations indiquées tantôt de M. Antinori et de Nobili.

On sait que la décomposition des corps rapportée à l'intensité de la secousse et de l'étincelle est, dans la machine électro-magnétique de Clarke, beaucoup plus faible que dans la pile de Volta. Cette faiblesse d'action chimique ne nous paraît pas provenir uniquement de l'instantanéité des courants

d'induction, ainsi que quelques physiciens semblent l'admettre ; mais elle dériverait en grande partie, d'après notre opinion, du peu de longueur que l'on est forcé de donner au fil de l'hélice pour ne pas trop s'écarter du fer. En effet, de même que la *tension* augmente chez l'électro-moteur voltaïque avec la *résistance intérieure*, et par suite avec le *nombre des éléments employés*, ainsi la tension du courant d'induction devrait s'accroître proportionnellement au nombre de spires qui, pour une force inductrice donnée, constituent les véritables éléments de cette espèce particulière d'électro-moteurs. Or, les métaux étant d'excellents conducteurs du fluide électrique, la petite quantité de fil de cuivre que l'on place autour des cylindres de fer doux des machines électro-magnétiques présente, jusque dans le cas des armatures à fil fin, très-peu de *résistance intérieure*; en sorte que les courants excités dans ces circuits électriques ne sauraient acquérir une forte tension, ni, par conséquent, une grande aptitude aux actions chimiques.

Les différences dans les rapports d'intensité des divers phénomènes électriques obtenus par MM. Palmieri et Linari au moyen du magnétisme terrestre, comparées aux phénomènes analogues excités par l'action des aimants, fournissent une belle preuve à l'appui de notre manière de voir. Effectivement, les actions chimiques, dans la *batterie magnéto-électro-tellurique*, sont, par rapport aux actions physiques, beaucoup plus intenses que dans la machine de Clarke. Pour en être convaincu, il suffit de remarquer que MM. Linari et Palmieri obtinrent la décomposition de l'eau bien avant d'avoir observé l'étincelle, quoique leur armature se composât d'un fil d'une certaine grosseur. Or, si on compare l'étendue du fer dans les deux appareils, il sera aisé d'en déduire que la longueur du fil employé dans la batterie de MM. Palmieri et Linari surpasse de beaucoup la longueur du fil de la machine de Clarke. Et cependant la première quantité est, elle aussi, fort limitée,

à cause du décroissement rapide que subit la force électro-magnétique lorsque, en continuant la superposition des tours de spire, on arrive à une certaine distance du cylindre de fer; ce qui oblige à ne pas multiplier excessivement le nombre des tours pour ne pas augmenter inutilement la résistance aux dépens de la force.

Mais la constance de l'action inductrice qui agit sur chaque spire dans le cas de l'hélice de cuivre soumise, sans l'intervention du fer, à l'influence électro-magnétique du globe, et par suite la possibilité d'augmenter à volonté, avec le nombre de tours, la longueur du fil et l'intensité de la force électro-motrice, semblent conduire à la conséquence que, dans ce cas, la tension n'a qu'une limite très-reculée.

Il est donc fort possible qu'en formant l'hélice avec un fil ayant quelques milliers de mètres de longueur, on obtienne des courants doués d'une tension énorme et capables de décomposer les substances qui se sont maintenues intactes jusqu'à ce jour sous l'action des plus puissants électro-moteurs voltaïques.

Nous terminerons donc en engageant M. Palmieri à poursuivre ses recherches et à vérifier si les courants développés par le magnétisme du globe dans les circuits dénués de fer peuvent réellement acquérir, sous certaines conditions, une force capable de vaincre les affinités les plus intimes des corps, tâchant ainsi d'ajouter au mérite d'avoir le premier obtenu la secousse, l'étincelle et l'action chimique des courants directs d'induction terrestre, la gloire qui ne manque jamais de rejaillir sur l'auteur d'une découverte d'où il résulte un mouvement important dans les sciences physiques ou dans leurs applications aux usages de la vie.

NOTE SUR LES CHLORURES DE CHROME;

PAR M. HENRI LOEWEL.

M. OErstedt a fait connaître un procédé pour obtenir le sesquichlorure de chrome anhydre Cr^2Cl^3, correspondant au sesquioxyde Cr^2O^3; ce procédé consiste à faire passer un courant de chlore sec sur un mélange de sesquioxyde vert et de charbon, renfermé et chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Le sesquichlorure ainsi obtenu a une couleur violette, et il est tout à fait insoluble dans l'eau.

Les auteurs des meilleurs Traités de chimie disent que la liqueur verte que l'on obtient en dissolvant de l'hydrate de sesquioxyde de chrome dans une quantité convenable d'acide chlorhydrique, contient le même sesquichlorure en dissolution. Ils admettent donc qu'au moment où la combinaison s'effectue, l'oxygène du sesquioxyde s'unit à l'hydrogène de l'acide pour former de l'eau, et que le chlore s'unit au chrome pour constituer le sesquichlorure métallique qui se dissout.

Je m'occupe depuis longtemps d'un travail sur le chrome. Ce travail est encore trop incomplet pour pouvoir être publié dans son ensemble, mais il va en paraître un extrait dans le *Journal de Pharmacie*, sous le titre d'*Observations sur le sesquioxyde de chrome et ses modifications isomères*. D'après les résultats d'une série d'expériences que je rapporte dans cet extrait, je crois pouvoir conclure :

1°. Que le sesquioxyde de chrome, combiné avec les acides sulfurique, azotique ou chlorhydrique, forme des sels appelés *neutres*, parce que 1 équivalent de sesquioxyde s'y trouve combiné à 3 équivalents d'acide, et que, dans les dissolutions de ces sels, le sesquioxyde de chrome peut exister sous trois modifications isomères différentes, donnant à la dissolution saline une couleur verte, ou bleue violette, ou rouge carmin;

2°. Qu'outre ces trois modifications, le sesquioxyde de chrome possède la propriété d'en éprouver une autre, qui change sa capacité de saturation; modification analogue à celles que présente l'acide phosphorique : sous cette nouvelle modification il forme des sels dont les dissolutions sont généralement vertes, et dans lesquels 1 équivalent de sesquioxyde de chrome est combiné seulement à 2 équivalents de l'un des trois acides nommés plus haut;

3°. Qu'en combinant 1 équivalent d'hydrate de sesquioxyde de chrome avec 3 équivalents d'acide chlorhydrique, la dissolution verte que l'on obtient ne contient pas un chlorure métallique, mais un chlorhydrate de sesquioxyde à 3 équivalents d'acide $Cr^2O^3, 3ClH$, correspondant au sulfate neutre $Cr^2O^3, 3SO^3$, et à l'azotate neutre $Cr^2O^3, 3AzO^5$;

4°. Qu'en évaporant cette dissolution verte de chlorhydrate de chrome, et en maintenant le résidu, avec certaines précautions, à une chaleur d'environ 150 degrés centigrades, nécessaire pour opérer son entière dessiccation, le chlorhydrate neutre perd un équivalent de son acide, qui se volatilise : la poudre légère grise-rosée qu'on obtient ainsi (et qui est entièrement soluble dans l'eau, en donnant une dissolution verte) n'est pas un chlorure de chrome, mais bien un chlorhydrate de sesquioxyde, dans lequel 1 équivalent de sesquioxyde est combiné seulement à 2 équivalents d'acide chlorhydrique $Cr^2O^3, 2ClH$, correspondant au sulfate basique soluble $Cr^2O^3, 2SO^3$, et à l'azotate basique $Cr^2O^3, 2AzO^5$;

5°. Que ce chlorhydrate sec, en poudre légère grise-rosée, lorsqu'on le chauffe en vase clos à une chaleur d'environ 300 degrés, ou un peu inférieure au rouge naissant, se convertit en sesquichlorure violet insoluble Cr^2Cl^3, mais seulem partie; l'autre partie du sel se décompose en se hrome vert et en acide chlorhydrique qui

6°. Ce qui prouve surtout que cette poudre grise-rosée n'est pas un chlorure métallique, c'est que, si, au lieu de la chauffer jusqu'au rouge, on ne la soumet, en vases clos, qu'à une chaleur bien ménagée et un peu inférieure à celle qui est nécessaire pour la convertir partiellement en sesquichlorure violet insoluble Cr^2Cl^3, elle se décompose presque totalement en sesquioxyde vert et en gaz acide chlorhydrique ; il ne se forme qu'une très-petite quantité de sesquichlorure (1).

M. Peligot, dans ses intéressantes recherches sur le chrome (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 528), a trouvé que, lorsqu'on fait passer dans un tube de verre chauffé au rouge naissant un courant de gaz hydrogène bien pur et sec sur le sesquichlorure de chrome violet insoluble Cr^2Cl^3, on le transforme en protochlorure CrCl, qui est blanc, et qui se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, en donnant une dissolution bleue.

Si ce protochlorure ne peut exister en dissolution dans l'eau qu'à l'état de chlorhydrate, ainsi que cela a lieu pour

---

(1) M. Chevreul a émis il y a longtemps, sur la nature de ce sel, une opinion conforme à celle que je me suis formée, d'après les résultats de mes expériences. En effet, on lit dans le *Dictionnaire des Sciences naturelles*, tome XXII, à l'article HYDROCHLORATE DE CHROME, dont je n'ai eu connaissance que depuis peu de jours : « L'oxyde de chrome, préparé par la voie » humide, se dissout très-bien dans l'acide chlorhydrique ; il le colore en » vert. Cette couleur, qui est celle des sels à base d'oxyde de chrome, nous » paraît démontrer l'existence de l'hydrochlorate de chrome. Lorsqu'on fait » évaporer la dissolution de ce sel, on obtient un résidu lilas qui, étant » exposé à une chaleur rouge, se réduit en oxyde vert et en gaz chlorhy- » drique. Ce résultat prouve que le résidu lilas est ou un chlorure hydraté, » ou bien de l'hydrochlorate anhydre. Au mot CHLORURE, nous avons dit » qu'il nous paraissait être un chlorure hydraté, parce que sa couleur est » toute différente de celle de l'hydrochlorate. Cependant nous avouerons » ici que cela n'est pas une preuve, puisque le sulfate de cuivre anhydre » est incolore, tandis que le sulfate hydraté est bleu. Or, dans ces deux sels, » la base est certainement la même, lors même qu'on admettrait que dans » le sulfate bleu la base est à l'état d'hydrate. »

le sesquichlorure, il doit, en se dissolvant, se combiner aux éléments de 1 équivalent d'eau, dont l'oxygène se porte sur le métal et l'hydrogène sur le chlore, et se transformer en un chlorhydrate de protoxyde de chrome dont la formule serait CrO, ClH.

La dissolution bleue du protochlorure de chrome absorbe très-rapidement l'oxygène atmosphérique et devient verte. M. Peligot a trouvé qu'un double équivalent de ce chlorure dissous absorbe 1 équivalent d'oxygène et se transforme en un composé qu'il représente par la formule Cr^2Cl^2O.

Si l'on admet que le protochlorure se transforme en chlorhydrate d'oxyde par sa dissolution dans l'eau, et si l'on ajoute à un double équivalent de ce sel l'équivalent d'oxygène que sa dissolution bleue absorbe en devenant verte, on a

$$2CrCl + 2HO + O = Cr^2O^3, 2ClH,$$

c'est-à-dire que le sel produit dans la dissolution bleue qui est devenue verte par cette absorption d'oxygène est un chlorhydrate de sesquioxyde de chrome à 2 équivalents d'acide; sel dont j'ai constaté l'existence dans mon travail sur le chrome.

M. Peligot a trouvé que la dissolution bleue du protochlorure de chrome possède une propriété extrêmement remarquable, savoir, celle de rendre soluble dans l'eau le sesquichlorure violet Cr^2Cl^3, qui, par lui-même, y est tout à fait insoluble, et qui est même inattaquable par les acides les plus puissants. La dissolution de ce sesquichlorure obtenue par ce moyen est verte. Comme une très-petite quantité de protochlorure suffit pour rendre soluble une quantité très-grande de sesquichlorure, cet habile chimiste pense « qu'il s'agit là évidemment, non pas d'un simple phéno-
» mène chi[illegible] d'un de ces phénomènes de con-
» tact que [illegible] dehors des lois de l'affinité, la

» présence de certains corps, phénomènes plus ou moins » analogues à ceux que présente l'histoire si instructive de » l'eau oxygénée ; avec cette différence, toutefois, que le ré- » sultat d'action de ce dernier corps est presque toujours » une décomposition, tandis qu'il s'agit ici d'un chan- » gement moléculaire, qui détermine ou qui accompagne » la combinaison de l'eau avec le sesquichlorure de » chrome, etc. »

Voyons cependant s'il ne serait pas possible d'expliquer d'une autre manière le curieux phénomène observé par M. Peligot, et de l'attribuer à une réaction purement chimique.

Nous avons vu que la dissolution bleue du protochlorure absorbe rapidement l'oxygène, devient verte, et se change, d'après M. Peligot, en Cr^2Cl^2O, et, selon moi, très-probablement, ainsi que je l'ai dit plus haut, en chlorhydrate de sesquioxyde de chrome à 2 équivalents d'acide Cr^2O^3, $2ClH$.

La même dissolution bleue du protochlorure verdit immédiatement au contact du chlore qu'elle absorbe ; elle fait naître un précipité de calomel dans une dissolution de sublimé corrosif : elle a donc aussi une très-grande tendance à se combiner au chlore. En admettant qu'un double équivalent de ce protochlorure $2CrCl$ absorbe 1 équivalent de chlore (de même qu'il absorbe 1 équivalent d'oxygène), il se trouvera transformé en sesquichlorure Cr^2Cl^3 ; mais ce sesquichlorure, ne pouvant exister en dissolution qu'à l'état de chlorhydrate, s'assimile, au moment de sa formation, 3 équivalents d'eau, dont l'oxygène se porte sur le métal, et l'hydrogène sur le chlore, pour former un chlorhydrate de sesquioxyde de chrome à 3 équivalents d'acide, ainsi que cela résulte de l'équation suivante :

$$2CrCl + Cl + 3HO = Cr^2O^3, 3ClH.$$

D'après ce que je viens d'exposer, la dissolution du proto-

chlorure possède surtout une grande tendance à former un composé plus stable; à cet effet, 2 équivalents de protochlorure se réunissent soit, 1° pour absorber 1 équivalent d'oxygène, décomposer en même temps 2 équivalents d'eau, et donner naissance à 1 équivalent de sesquioxyde de chrome et à 2 équivalents d'acide chlorhydrique, qui se combinent et forment la combinaison saline très-stable $Cr^2O^3, 2ClH$; 2° pour absorber 1 équivalent de chlore, décomposer en même temps 3 équivalents d'eau, et donner ainsi naissance à 1 équivalent de sesquichlorure de chrome et à 3 équivalents d'acide chlorhydrique, qui se combinent et forment le sel très-stable $Cr^2O^3, 3ClH$.

D'après mes expériences, le sesquichlorure de chrome ne peut pas exister en dissolution dans l'eau à l'état de chlorure métallique, il y est toujours à l'état de chlorhydrate de sesquioxyde, et je crois qu'il en est de même du sesquichlorure d'aluminium, du sesquichlorure de fer, et peut-être de tous les autres sesquichlorures métalliques; mais je n'ai pas les mêmes raisons pour admettre que le protochlorure de chrome décompose immédiatement l'eau en s'y dissolvant, pour se transformer en chlorhydrate de protoxyde. Il est très-possible que ce protochlorure reste dans sa solution aqueuse à l'état de chlorure métallique, et que ce n'est que lorsqu'un double équivalent de ce corps trouve à se combiner, soit avec 1 équivalent d'oxygène, soit avec 1 équivalent de chlore, qu'il s'assimile, dans le premier cas, les éléments de 2 équivalents d'eau; dans le second cas, les éléments de 3 équivalents d'eau, dont il a besoin pour se transformer en chlorhydrate de sesquioxyde, à 2 ou à 3 équivalents d'acide.

M. Peligot, au contraire, regarde la liqueur verte qu'on obtient par la réaction du protochlorure sur le sesquichlorure de ch[illegible]t toutes les liqueurs contenant ce dernier sel, comn[illegible] dissolutions de ce sesquichlorure, resté à l'é[illegible]nétallique. Comme il n'est pas à

supposer qu'une réaction chimique puisse avoir lieu entre le protochlorure et le sesquichlorure d'un même métal, lorsque cette réaction n'aurait pour résultat que le transport de 1 équivalent de chlore de l'un à l'autre, M. Peligot n'a pu donner une explication du fait curieux qu'il avait observé, qu'en l'attribuant à un de ces phénomènes de contact qui sont encore inexplicables dans l'état actuel de la science.

Le sesquichlorure de chrome est tout à fait insoluble dans l'eau, ses éléments forment, en apparence, une combinaison d'un équilibre très-stable, mais cette stabilité n'est qu'apparente et paraît provenir uniquement de sa forte cohésion; car, si, par une cause quelconque, cette cohésion était détruite, ses éléments, en présence de l'eau, la décomposeraient immédiatement et se grouperaient autrement pour former une nouvelle combinaison. Or, si l'on considère que la dissolution du protochlorure de chrome a une grande tendance à se combiner au chlore, non pas pour donner naissance à un sesquichlorure, mais à un sel d'une composition toute différente, ne pourrait-on pas admettre que, dans la curieuse réaction du protochlorure sur le sesquichlorure de chrome, les affinités complexes qui agissent tendent à dissocier les éléments du sesquichlorure insoluble, et à effectuer le transport de 1 équivalent de chlore de l'un des groupes moléculaires à l'autre? Voici ce qui, selon ma manière de voir, se passerait dans cette réaction :

Un double équivalent de protochlorure $2\,CrCl$, en réagissant sur 1 équivalent de sesquichlorure insoluble Cr^2Cl^3, le désagrége en lui enlevant 1 équivalent de chlore Cl, et décomposant en même temps 3 équivalents d'eau $3HO$, pour s'en assimiler les éléments et se transformer en 1 équivalent de chlorhydrate de sesquioxyde de chrome à 3 équivalents d'acide $Cr^2O^3, 3ClH$. L'équivalent de sesquichlorure insoluble Cr^2Cl^3, dont les éléments ont été dissociés par la perte de 1 équivalent de chlore, se trouve changé en

un double équivalent de protochlorure Cr^2Cl^2, ou $2CrCl$, qui se dissout et réagit immédiatement à son tour, de la même manière, sur un autre équivalent de sesquichlorure insoluble ; et ainsi de suite.

On conçoit que, sous l'influence de l'eau qui intervient activement par ses éléments dans la réaction, un seul double équivalent de protochlorure soit suffisant pour transformer ainsi une quantité quelconque d'équivalents de sesquichlorure violet insoluble en chlorhydrate de sesquioxyde de chrome à 3 équivalents d'acide, et qu'après que cette transformation s'est effectuée, l'eau contient en dissolution ce dernier sel, et de plus encore, un double équivalent de protochlorure, comme avant la réaction.

Pour que cette réaction ait lieu, il faut éviter avec soin le contact de l'oxygène (ainsi que le recommande M. Peligot); car la dissolution bleue du protochlorure l'absorberait, et se changerait en chlorhydrate vert de sesquioxyde de chrome à 2 équivalents d'acide, qui n'a aucune action sur le sesquichlorure violet insoluble.

En résumé, voici comment j'interprète la réaction si curieuse observée par M. Peligot :

Les 2 équivalents de chrome du protochlorure s'unissent pour former, avec les 3 équivalents d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau, 1 équivalent de sesquioxyde de chrome. Les 3 équivalents d'hydrogène de l'eau décomposée se combinent aux 2 équivalents de chlore du protochlorure et à l'équivalent de chlore que perd le sesquichlorure, pour former 3 équivalents d'acide chlorhydrique ; ce dernier, combiné au sesquioxyde de chrome, forme le chlorhydrate $Cr^2O^3, 3ClH$. Par la dislocation des éléments du sesquichlorure, les 2 équivalents de chrome se séparent et s'unissent chacun à l'un des 2 équivalents de chlore restants, pour [illegible] ´quivalents de protochlorure qui se dissout.

Il semble [illegible] définitive, 1 équivalent d'hy-

drogène provenant de la décomposition de l'eau, décomposition provoquée par les affinités complexes qui agissent; il semblerait, dis-je, que c'est 1 équivalent d'hydrogène qui rompt l'équilibre des éléments du sesquichlorure, en lui enlevant 1 équivalent de chlore. Ainsi, on pourrait conclure de là que, dans cette réaction, l'*hydrogène à l'état naissant* exerce sur le sesquichlorure, à la température ordinaire, une action analogue à celle que le gaz hydrogène exerce sur le même corps à une température voisine du rouge naissant.

ÉTUDE

De quelques-uns des phénomènes qui se produisent dans la coupellation des alliages d'argent et d'or;

PAR M. A. LEVOL.

L'art de l'essayeur n'a guère été étudié jusqu'à présent que sous le rapport purement technique, et les phénomènes si curieux que l'on y observe à chaque instant manquent, en général, d'explications satisfaisantes. Occupé journellement, depuis plus de vingt années, de cet art intéressant, j'ai pu me convaincre de tout ce que laissent à désirer les hypothèses émises pour expliquer un certain nombre de ces phénomènes; j'en ai cherché de nouvelles qui me parussent plus en harmonie avec les faits, et je me propose ici, en les faisant connaître, de prouver, d'après ces mêmes faits, l'insuffisance de la plupart des théories qui ont été successivement proposées pour les interpréter.

De l'état d'oxydation où se trouvent le plomb et le cuivre dans les coupelles usées.

Les auteurs qui ont écrit sur la coupellation n'ont rien

indiqué sur ce point. A l'égard du plomb, son imbibition dans l'intérieur des coupelles à une haute température, la coloration jaune qu'il leur communique et l'ensemble des conditions de stabilité des oxydes de plomb, tout cela indique suffisamment que ce métal n'y peut exister qu'à l'état de protoxyde; mais quant au cuivre, un examen aussi superficiel ne saurait décider la question. A la vérité, les coupelles imprégnées d'oxyde de plomb et de cuivre présentent, après le refroidissement, une coloration vert foncé, aux limites de laquelle on remarque presque toujours quelques traces rougeâtres décelant la présence du cuivre protoxydé; et cette indication se trouve encore fortifiée par les expériences de M. Berthier, desquelles il résulte que le cuivre et son bioxyde sont convertis en protoxyde par la litharge fondue. Cependant j'ai cru devoir faire quelques expériences pour mettre le fait hors de doute relativement aux coupelles usées : dans ce but, j'avais d'abord fait réagir sur elles l'acide nitrique concentré; des vapeurs rutilantes se manifestèrent bientôt, et cet indice me paraissait concluant; mais, ayant reconnu qu'il se dégageait également du chlore, même des coupelles imprégnées d'oxyde de plomb seulement, je dus renoncer à ce moyen, qui est fautif par la présence des chlorures dans la matière des coupelles, et j'eus recours à des expériences directes pour résoudre la question.

Je plaçai, pour cela, deux coupelles neuves dans deux petits creusets de terre ronds, qui servent à recuire les essais d'or, de grandeur telle, qu'ils laissaient excéder les bords des coupelles de quelques millimètres seulement; le tout fut chauffé dans une moufle assez longtemps et assez fort pour amener la décomposition du carbonate de chaux que ces coupelles pouvaient renfermer, puis pesé exactement et reporté à la [illegible] qu'elles en eurent repris la température, je n[illegible]s deux coupelles 9 grammes de plomb pur, [illegible]placée symétriquement avec la

première, j'introduisis autant de plomb, $+ 0^{gr},5$ de cuivre; après l'absorption complète de ces métaux, je trouvai le poids primitif du premier système augmenté de $0^{gr},640$, c'est-à-dire à $0^{gr},055$ près de la quantité d'oxygène que le plomb avait dû absorber pour former du protoxyde ($0^{gr},695$). Cette quantité de $0^{gr},055$ représentant le plomb volatilisé dans les circonstances de l'opération, et converti en protoxyde, je dus l'ajouter à l'excès de poids obtenu dans la coupellation avec le cuivre, lequel était de $0^{gr},730$ = en tout $0^{gr},785$; il reste donc, toute correction faite, $0^{gr},090$ pour poids de l'oxygène fixé sur le cuivre.

Une seconde expérience, faite de la même manière, donna les résultats suivants : oxyde de plomb volatilisé = $0^{gr},070$; oxygène fixé sur le cuivre, en tenant compte de cette correction, = $0^{gr},110$.

Or, le demi-gramme de cuivre aurait dû absorber $0^{gr},126$ d'oxygène pour former CuO ou $0^{gr},063$ pour Cu^2O, d'après la théorie, et, bien que ce genre d'expérimentation ne comporte point un haut degré de précision, je crois néanmoins que ces expériences suffisent, appuyées des autres indices, pour conclure que, dans la coupelle usée, le cuivre n'est point complétement saturé d'oxygène, et qu'il peut conséquemment en réabsorber sous certaines influences extérieures. Ce fait va me servir pour une nouvelle explication que je proposerai, du phénomène connu des essayeurs sous le nom d'*éclair;* mais auparavant j'ajouterai encore quelques considérations à l'appui de la question présente.

Pour que des oxydes métalliques puissent pénétrer dans l'intérieur des coupelles, il faut incontestablement qu'ils soient liquéfiés; nous ne voyons pas, en effet, que des oxydes infusibles, comme ceux d'étain, de zinc, de nickel, etc., les pénètrent jamais, tandis que les oxydes fusibles du plomb et du bismuth s'y insinuent, au contraire, très-facilement; or, puisqu'il en est de même du cuivre

oxydé sous leur influence, à l'exclusion des oxydes infusibles que je viens de nommer, il faut qu'alors il devienne fluide; mais le protoxyde de cuivre, et encore certaines combinaisons qu'il paraît former avec le deutoxyde du même métal, et où il entre pour une forte proportion, sont seuls fusibles, le deutoxyde pur ne l'est nullement; la suroxydation du cuivre protoxydé doit donc être consécutive à son absorption dans la coupelle. Les expériences de M. Berthier, citées plus haut, prouveraient d'ailleurs qu'il ne peut en être autrement.

Du phénomène de l'éclair.

On appelle *fulguration*, *coruscation*, mais le plus habituellement *éclair*, à cause de son instantanéité et de l'éclat qui l'accompagne, un phénomène qui a presque toujours lieu au terme des coupellations. Les auteurs qui ont décrit l'art de l'essayer attribuent ce phénomène à l'introduction dans la coupelle des dernières portions d'oxydes fondus, mais il est facile de voir que cette explication n'est nullement rationnelle; car on ne comprend pas comment l'élimination de ces oxydes, qui a lieu pendant le cours entier de la coupellation, pourrait produire à son terme, au moment même où toute action chimique semble cesser, un dégagement de chaleur et de lumière; de plus, il est d'observation que le phénomène cesse d'avoir lieu dans l'essai des matières où le cuivre est très-peu abondant.

Une autre hypothèse plus spécieuse, mais que je ne crois pas plus solide, a encore été proposée pour expliquer l'éclair; celle-ci consiste à l'attribuer au dégagement de chaleur produit au moment où la matière de l'essai change d'état, c'est-à-dire lorsqu'elle passe de l'état liquide à l'état solide. Effectiveme[illegible] solidification du bouton coïncide d'ordinaire ave[illegible] e de l'éclair; mais, outre que cela n'arrive p[illegible] peut encore objecter à cette interprétati[illegible] ns de le faire à l'occasion de la

première hypothèse, que, lorsqu'il s'agit de matières très-élevées en titre, le phénomène cesse complétement d'avoir lieu. J'ajouterai que l'on ne remarque point que les métaux purs fondus seuls sur des coupelles neuves le produisent, en aucune manière, au moment où ils se solidifient.

Pour expliquer, d'après mes vues, le phénomène en question, j'avais d'abord besoin d'indiquer, comme je l'ai fait précédemment, l'état du cuivre dans les coupelles, mais je dois aussi rappeler la propriété si remarquable que possède l'argent fondu, d'absorber une notable quantité d'oxygène, qu'il abandonne brusquement au moment où il se solidifie. Ces deux faits admis, voici comment j'explique le phénomène de l'éclair.

L'argent, en passant à l'état solide, abandonne de l'oxygène que l'oxyde cuivreux de la portion de coupelle sur laquelle il repose tend à absorber; cet oxygène se portera donc, en vertu de cette affinité, du bouton d'essai sur une partie du protoxyde de cuivre contenu dans la coupelle, qu'il fera passer au maximum; mais l'échange n'aura pas lieu sans que cet oxygène éprouve un changement d'état, puisqu'il abandonne un liquide où il se trouvait assez peu condensé pour se fixer dans un corps solide; de là, selon moi, sans parler de l'action chimique, le dégagement de chaleur et, par suite, la cause de la lumière qui produit le phénomène; dès lors, on s'explique parfaitement bien pourquoi l'essai des métaux fins n'y donne jamais lieu, c'est que l'oxygène absorbé, ne trouvant plus d'écoulement dans l'intérieur de la coupelle, se dégage alors sous forme gazeuse dans l'atmosphère; et, dans ce cas, loin d'abandonner de la chaleur, il en absorbe au contraire, par suite du changement de tension. Le phénomène du rochage, dont je m'occuperai plus loin, vient encore fortifier cette manière de voir, en ce qu'il est infiniment plus fréquent dans la coupellation des métaux purs qu'en présence du cuivre. On peut aussi remarquer, à l'appui de cette nouvelle hypothèse,

que les coupelles qui ont servi à passer des essais d'argent ou d'or cuivreux offrent constamment une tache de couleur noire de bioxyde de cuivre dans la partie de leur bassin, correspondante au-dessous du bouton d'essai. Cette tache, dont la teinte contraste d'une manière frappante avec celle des parties environnantes également pénétrées d'oxydes fondus, est toujours d'autant moins sensible que l'alliage coupellé était moins cuivreux, et se fait invariablement remarquer à l'endroit même où le bouton s'est solidifié; on peut, par exemple, promener, au moment de l'*iris*, l'essai d'un alliage d'argent ou d'or cuivreux sur toutes les parties de la coupelle déjà pénétrées d'oxyde sans qu'il y laisse de traces, tandis qu'il restera toujours une tache noire dans la partie où il se sera fixé. La coupelle toutefois ne soutire pas si complétement et si rapidement l'oxygène de toutes les parties des boutons d'essai qu'il n'y en puisse rester, puisque même les essais d'argent cuivreux sont, à la rigueur, susceptibles de rocher; mais, je le répète, et c'est là un fait bien connu dans l'art de l'essayeur, l'absence du cuivre augmente singulièrement les chances du rochage.

Du phénomène du rochage.

Les essayeurs disent qu'un bouton d'essai *roche*, *végète* ou *s'écarte*, lorsque, sa surface extérieure étant déjà solidifiée, quelques parties centrales, encore liquides, viennent à la rompre tumultueusement pour se frayer un passage au dehors.

On a proposé plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène; la plus ancienne l'attribuait à une cause toute physique, consistant dans la contraction produite par les parties extérieures du métal, à l'instant où elles se solidifient sur les parties centrales encore liquides, d'où devait résulter, disait-on, l'éjection d'une partie de ces dernières. Cette hypothèse, qui est assez rationnelle, pouvait suffire lorsque l'on n'en connaissait pas de meilleure; mais on

l'abandonna aussitôt qu'on eut découvert la singulière propriété que possède l'argent pur, fondu au contact de l'air, de lui emprunter de l'oxygène, qu'un changement d'état ne lui permet plus de conserver ; le dégagement de gaz brusque et assez considérable qui se produit dans ce cas (vingt-deux fois, au moins, le volume du métal, d'après M. Gay-Lussac), explique, en effet, parfaitement le phénomène. Cette nouvelle théorie paraissait adoptée par la généralité des chimistes, lorsque, sans combattre, du reste, en aucune manière, les hypothèses successivement admises pour l'explication du rochage, on a cru devoir en proposer une nouvelle. Suivant l'auteur, l'argent à l'état solide serait moins dense qu'il ne l'est à l'état liquide ; et dès lors, si je l'ai bien compris, dans le phénomène du rochage, les surfaces extérieures solidifiées du bouton céderaient à l'effort expansif des parties centrales encore liquides, déplacées en raison directe de l'augmentation de volume qu'éprouvent, au moment où elles se solidifient, les parties adjacentes ; il arriverait donc ici pour l'argent exactement ce qui se produit pendant le changement d'état du bismuth et de quelques autres substances, dont le volume augmente effectivement lorsqu'ils passent de l'état liquide à l'état solide ; mais, outre que l'argent pur coulé en lingot offre plutôt des parties rentrantes que des indices de dilatation, comme le bismuth, quelque illusion n'aurait-elle pas trompé l'observateur lorsqu'il a vu l'argent solide flotter à la surface d'un bain d'argent en fusion ? Quant à moi, il m'est arrivé très-fréquemment de fondre de l'argent pur, et jamais je n'ai observé un pareil phénomène, qui, assurément, n'aurait pas manqué de me frapper ; mais il m'est, au contraire, quelquefois arrivé, trompé que j'étais par l'aspect de la surface d'un bain d'argent paraissant en pleine fusion, et voulant alors le couler en lingot sans le surchauffer, pour éviter, autant que possible, l'absorption de l'oxygène, de trouver au fond du creuset une partie notable de la matière

encore sous forme solide. En résumé, l'explication du rochage, sous l'influence de l'oxygène, me paraît être la plus rationnelle, la seule qui doive être admise aujourd'hui, et n'ayant rien à y objecter, je n'aurais point traité cette question si je n'avais cru devoir réfuter une erreur qui existe dans la plupart des Traités de chimie, savoir, que la présence d'une petite quantité d'or s'oppose au rochage de l'argent avec lequel elle se trouve alliée. Pour prouver que cette assertion est erronée, j'aurais pu me borner à rappeler ce fait bien connu des essayeurs, qu'il est très-difficile d'empêcher le rochage dans l'essai d'or fin, quoique cependant le bouton inquarté renferme alors environ le quart de son poids d'or pur; toutefois il m'a semblé intéressant de faire quelques expériences dans le but de fixer la limite à laquelle la présence de l'or s'oppose à la production du phénomène (1). Cette limite, d'après mes recherches, se présenterait dans l'argent allié sensiblement de son poids d'or; mais, lorsque l'argent domine, l'alliage fondu pendant un certain temps au contact de l'air roche constamment peu d'instants après la solidification de ses parties extérieures; mais, ce qu'il y a alors de très-singulier dans le phénomène, c'est que la partie éjectée est toujours beaucoup moins riche en or que la portion d'alliage restante, et cela dans un rapport constant, à ce qu'il paraît; ainsi que le montrent les résultats suivants obtenus avec des alliages d'argent et d'or assez variés.

(1) Ces expériences ont été faites avec de l'or et de l'argent purs alliés ensemble en différentes proportions et fondus sur des coupelles.

	MÉTAUX.	TITRE de la partie éjectée.		TITRE de la partie restante.	
		Première analyse.	Seconde analyse.	Première analyse.	Seconde analyse.
Première expérience..	Argent. .	902	902	863	863
	Or.	98	98	137	137
		1 000	1 000	1 000	1 000

Cette expérience démontre, par la concordance des analyses, que l'alliage éjecté est homogène, de même que l'alliage restant.

	MÉTAUX.	PARTIE ÉJECTÉE.	PARTIE RESTANTE.
Deuxième expérience. Sur un alliage moins riche en or.	Argent. . .	962	941
	Or.	38	59
		1 000	1 000
Troisième expérience. Sur la partie restante précédente.	Argent. . .	958	938
	Or.	42	62
		1 000	1 000
Quatrième expérience. Sur la partie restante précédente.	Argent . .	951	930
	Or.	49	70
		1 000	1 000

Toutes ces expériences concourent évidemment à démontrer non-seulement que l'or, même dans une très-forte proportion, pourvu toutefois qu'il n'atteigne point, dans son alliage avec l'argent, le rapport de 1 à 1, ne s'oppose point au rochage, mais encore que la quantité d'or de la portion restante paraît conserver toujours le même rapport, et un rapport très-simple, à l'égard de celle qui est entraînée par l'effet du rochage. En comparant les chiffres, on reconnaît effectivement que, dans les divers exemples que je viens de

citer, ce rapport est très-sensiblement de 2 à 3 entre l'or de l'alliage éjecté et l'or restant dans l'autre portion. Pour la première expérience, c'est 1 à 1,4; pour la deuxième, 1 à 1,6; pour la troisième, 1 à 1,5; et enfin pour la dernière, 1 à 1,4. Il semble que cette observation pourrait quelquefois être mise à profit dans certaines usines, pour concentrer l'or dans l'argent aurifère.

Elle s'adresse surtout aux essayeurs, en leur montrant qu'ils doivent s'abstenir rigoureusement de *parapher* les matières d'argent aurifères qui présenteraient des traces de rochage, ainsi qu'il arrive par exemple d'ordinaire aux culots qui proviennent de coupellation en grand; il importe, en effet, dans l'intérêt de leur responsabilité, qu'ils se tiennent en garde contre cette nouvelle cause de liquation, et qu'ils n'établissent d'une manière définitive le titre de pareilles matières qu'après leur fusion avec quelques millièmes de cuivre dont la présence suffit pour s'opposer à la manifestation du phénomène du rochage.

EXPÉRIENCES

Sur les phénomènes de la contraction induite;

PAR M. MATTEUCCI.

(Lettre à M. Dumas.)

Vous vous rappelez l'expérience que je vous ai montrée sur la contraction de la grenouille galvanoscopique, dont le nerf est couché sur le muscle d'un animal quelconque en contraction. C'est ce phénomène que l'on a appelé, en Angleterre, *contraction induite*, que j'ai longuement étudié dans ces [illegible]s, et qui forme le sujet d'un long Mémoire [illegible]e deux autres sur le courant mus-

culaire et sur le courant propre de la grenouille, a été honoré de l'insertion dans les *Philosophical Transactions* de la Société royale de Londres. J'ai communiqué les résultats principaux des deux premiers Mémoires à M. de Humboldt, et ma Lettre a paru dans les *Comptes rendus*. Je vais maintenant vous donner un extraït de ce troisième Mémoire sur la contraction induite.

Dans le but d'établir si cette contraction induite pouvait être due à un développement d'électricité dans la contraction du muscle, ou plus probablement à une espèce de décharge à l'extérieur des états électriques opposés qui produisent le courant musculaire, j'ai de nouveau étudié les sources de ce courant. Je viens de trouver que le gaz nitreux agit encore avec plus d'intensité que l'hydrogène sulfuré pour détruire le courant musculaire et le courant propre. De même j'ai trouvé que, pour peu qu'on laisse les éléments musculaires en contact avec des solutions salines ou alcalines, les signes du courant musculaire et du courant propre disparaissent complétement. Enfin, j'ai cherché dernièrement, soit avec le galvanomètre, soit avec l'usage de la grenouille galvanoscopique employée avec beaucoup de soins, l'existence des états électriques analogues à ceux du muscle dans d'autres tissus ou matériaux organisés des animaux vivants ou récemment tués. J'ai obtenu les signes du courant électrique en agissant sur le poumon, sur le foie, sur les reins. La direction du courant est toujours de l'intérieur de l'organe à la surface, dans l'organe même. En comparant des piles faites avec un même nombre d'éléments, soit des muscles, soit des organes cités, on trouve une différence très-remarquable dans l'intensité du courant. Le courant musculaire est toujours le plus fort et le plus persistant. En agissant sur la substance cérébrale ou sur la moelle épinière, j'ai eu beaucoup de peine à obtenir avec la grenouille galvanoscopique des signes de courant. J'ai composé une pile de vingt éléments, et avec ma méthode

ordinaire, avec la moelle épinière d'un bœuf récemment tué. J'ai obtenu un courant de 10 à 12 degrés, toujours dirigé, dans la substance organisée, de l'intérieur à la surface. Avec un même nombre d'éléments musculaires, l'intensité du courant aurait été beaucoup plus forte, et il aurait persisté davantage.

De tous ces faits et de tous ceux que j'ai recueillis dans mes travaux précédents, il me semble qu'il est impossible de conserver le moindre doute sur l'origine du courant musculaire : les actions chimiques qui ont lieu dans les organes vivants, et principalement l'action du sang artériel sur les éléments organiques. Ces actions chimiques donnent lieu à des états électriques qui se développent et se détruisent dans le même temps, et ce n'est qu'avec une disposition d'expériences que l'on parvient à créer une espèce d'inégalité dans les circonstances de la production du courant et de la conductibilité du circuit qui en manifeste la présence. Ces circonstances se vérifient toujours dans l'intérieur et dans la surface du tissu musculaire, et des différents parenchymes que j'ai nommés.

Je ne puis pas m'expliquer comment le célèbre physiologiste de Berlin, M. Muller, peut dire, dans son *Manuel de Physiologie,* que l'on vient de découvrir en Allemagne les principes généraux qui peuvent expliquer les faits que j'ai découverts. Ces principes généraux se réduisent à ceux-ci : « Un courant électrique se produit lorsque la coupe transversale d'un muscle vient à être mise en communication par un arc avec sa coupe longitudinale. » Plutôt qu'un principe général, il me semble qu'il n'y a là qu'une formule brute et incomplète de mes phénomènes.

Je crois inutile de rassembler ici toutes les observations que je pourrais faire pour prouver cette vérité, ce qui, du reste, s ... s-facile pour tous ceux qui ont suivi mes travau ... dois ajouter qu'en lisant le Mémoire de M ... nd, dans les *Annales de Pog-*

gendorff, je n'ai pas trouvé que ce physiologiste, qui est, à ce que je sais, le seul qui ait confirmé et varié mes expériences en Allemagne, ait donné, sur l'origine du courant musculaire et du courant propre, des idées différentes des miennes. Il aurait été à désirer que ce physiologiste eût émis dans son travail moins d'idées hypothétiques et qu'il eût fait surtout plus d'expériences. Mais, en général, j'ai trouvé, dans différents points de son Mémoire, qu'il parle de l'action du sang artériel sur la fibre musculaire. Il est juste de dire que, quoique d'une manière incomplète, il a le mérite d'avoir indiqué le premier le rôle de la substance tendineuse dans le courant propre, tel que je viens de l'établir dans mon dernier Mémoire. J'aurais voulu aussi que M. Dubois-Reymond eût décrit dans son Mémoire la méthode qu'il a employée pour étudier l'influence des gaz sur l'intensité et la durée du courant musculaire. Les résultats auxquels je suis parvenu diffèrent beaucoup de ceux de M. Dubois-Reymond, ayant trouvé que, dans tous les gaz, ce courant reste le même, et que la variation produite par l'hydrogène est due à une action secondaire, indépendante, par conséquent, de la nature de la pile. J'ai décrit, dans le Mémoire qui paraîtra dans les *Philosophical Transactions*, l'appareil et le procédé que j'ai employés dans mes expériences.

Je regarde comme très-exacts les résultats auxquels je suis parvenu, et j'ai de la peine à m'expliquer comment, en travaillant sur ce sujet, on n'a pas remarqué la différence produite par le gaz hydrogène, qui est si manifeste, tandis qu'en opérant avec les autres gaz on a trouvé des différences qui n'existent pas.

J'en viens maintenant à décrire les résultats principaux auxquels je suis parvenu en étudiant les phénomènes de la contraction induite, et en en cherchant la cause. J'ai d'abord varié de mille manières les expériences pour découvrir s'il y a dégagement d'électricité dans la contraction musculaire. J'ai employé pour cela les instruments les plus

délicats et tous les soins possibles, et je dois conclure que ce dégagement d'électricité ne peut pas se démontrer par l'expérience. J'ai examiné successivement, en m'appuyant sur l'expérience, les différentes hypothèses que l'on peut faire pour s'expliquer la contraction induite, telles que celles des courants dérivés, des courants d'induction, des secousses, des mouvements vibratoires, excitées dans le nerf par le muscle en contraction, des états électriques différents de la surface du muscle et de son intérieur, que l'on pourrait supposer porté à l'extérieur par la contraction, etc. Toutes ces hypothèses sont renversées par un grand nombre de faits, parmi lesquels je me borne à vous citer les principaux. Parmi les corps interposés entre la surface du muscle en contraction et le nerf de la grenouille galvanoscopique, qui laissent passer la contraction induite, il y a l'huile d'olive et la térébenthine de Venise, rendue suffisamment liquide, en la mêlant avec de l'huile volatile de térébenthine. La couche de ces substances interposées, qui n'empêchent pas la contraction induite, suffit pour arrêter le passage du courant musculaire ou du courant propre, et même celui d'une pile ordinaire assez forte. Au contraire, une lame excessivement mince de mica, interposée entre le nerf et le muscle, empêche la contraction induite.

Ces faits suffisent pour prouver que ce n'est pas par une action électrique, ou directe, ou indirecte, développée par la contraction musculaire, que l'on peut expliquer la contraction induite. J'ai trouvé que la contraction induite persistait, quelle que fût la direction du nerf relativement aux fibres musculaires; que l'excitation du nerf induit se propageait, soit vers le muscle, soit vers le centre nerveux; que cette excitation avait lieu quand même le nerf induit était déjà excité par une cause quelconque; que cette contraction indui[illegible]le d'exciter jusqu'à une seconde et une troisi[illegible] indirecte. On est donc, par là, amené à c[illegible]ntraction induite est un phéno-

mène simple et primitif, une nouvelle propriété de l'action nerveuse dont les lois principales sont établies.

Je ne puis pas concevoir comment M. Muller a pu conclure de mes travaux, qu'on est amené à établir l'identité du principe nerveux avec l'électricité. J'ai, en mille circonstances et dans tous mes Mémoires, insisté pour bien établir les analogies et les différences qui existent entre ces deux principes; on n'a qu'à lire pour cela les chapitres VII et VIII de mon *Traité des Phénomènes électro-physiologiques des animaux*.

Je ne dirai plus qu'un mot au sujet de la contraction induite à propos de l'explication que M. Dubois-Reymond en a donnée. Ce physiologiste pense que le courant musculaire est interrompu par la contraction, et que cette interruption doit déterminer une *rupture d'équilibre* dans le nerf de la seconde préparation, et, par conséquent, amener la contraction du second muscle. Ce sont les mêmes expressions avec lesquelles M. Muller rapporte l'hypothèse de M. Dubois-Reymond, faite pour expliquer la contraction induite. Il m'a été impossible de me faire une idée de la valeur physique de ces expressions. Il paraît que M. Dubois-Reymond admet que le courant musculaire ou propre s'affaiblit ou s'interrompt pendant la contraction musculaire; mais il n'y a aucun fait qui vienne à l'appui de cette idée. Galvani avait bien vu que les signes des contractions propres s'affaiblissent ou disparaissent dans la grenouille prise de tétanos: moi-même j'ai bien confirmé ce fait; mais il faut remarquer que cet affaiblissement se montre, parce qu'on prend pour indication du courant propre la contraction de la grenouille, même en repliant sa jambe sur les nerfs lombaires. Mais on ne trouve pas cela en mesurant le courant propre ou le musculaire avec le galvanomètre. La différence est donc due à l'état d'excitabilité du nerf dans l'animal tétanisé. Ce n'est que dans un cas, que j'ai noté dans mes premiers travaux et que j'ai vérifié après, que l'on pour-

rait trouver la preuve du principe admis par M. Dubois-Reymond. J'ai trouvé que les grenouilles prises dans l'état de surexcitation développée par l'emploi de la noix vomique, préparées à la manière ordinaire et disposées en pile, donnent un courant propre plus faible que celui que l'on obtient en agissant sur des grenouilles qui n'ont pas subi l'action de la noix vomique. Mais, si l'on réfléchit que les contractions ne persistent pas dans les grenouilles préparées et disposées en pile, on ne pourra pas voir, dans ce fait unique, la démonstration du principe invoqué par M. Dubois-Reymond. Du reste, il est difficile de concevoir comment les actions chimiques doivent s'affaiblir dans un muscle par le fait de sa contraction.

Si j'ai bien saisi l'idée du jeune physiologiste de Berlin, émise dans son Mémoire déjà cité, il me semble que l'on devrait admettre que le muscle qui entre en contraction, en diminuant de longueur et en augmentant en largeur, devient, pour le courant, moins résistant, et de là la rupture d'équibre qui donne, selon lui, la contraction induite. Mais on ne sait pas de quel courant il parle ; le courant musculaire et le courant propre circulent dans les masses musculaires seulement dans le cas où ces masses seraient coupées et préparées. Et, après tout, je viens de démontrer, par des expériences, que la contraction induite ne peut jamais être produite par une action électrique, ou directe, ou d'induction. Je le répète, la contraction induite est le premier fait d'une action à distance, ou plus proprement, d'induction qui est exercée par un muscle en contraction sur un nerf. Je pense que ce principe aura de l'importance dans la physique du système nerveux. Si un nerf est excité dans son contact avec un muscle en contraction, il est naturel que tous les nerfs qui sont ramifiés dans une masse musculaire doivent être [illegible] lorsque ce muscle entre en contraction par la [illegible] nerf qui s'y ramifie. Il est facile de saisir les [illegible] cette dernière conséquence.

RECHERCHES

Sur les produits résultant de l'action de l'iode et du chlore sur l'ammoniaque;

PAR M. BINEAU,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lyon.

I. — *Composé ordinairement désigné sous le nom d'*iodure d'azote.

Les difficultés que présente le maniement de l'*iodure d'azote* ont empêché jusqu'à présent d'en déterminer, au moyen de l'analyse, la véritable nature. A défaut de données expérimentales positives, des conjectures ont servi de bases aux deux manières de voir, essentiellement différentes, qui ont été successivement admises à l'égard de sa composition. D'après la plus ancienne, émanant de M. Colin, l'azote et l'iode seraient les seuls éléments de la substance, et s'y trouveraient réunis dans le rapport d'un volume du premier à trois volumes de vapeur du second. Cette opinion a été récemment combattue par M. Millon et M. Marchand. Voyant apparaître l'hydrogène à l'état d'iodhydrate d'ammoniaque parmi les produits de sa détonation, ils en conclurent que ce prétendu iodure d'azote était hydrogéné, et ils le regardèrent comme un *iodure d'amide*, dont la composition élémentaire serait représentée en volumes aériformes par 1 d'iode, 1 d'azote et 2 d'hydrogène. On va voir que les épreuves analytiques ne sont venues vérifier ni l'une ni l'autre de ces deux opinions. La substance à analyser ne se prêtant pas à une pesée directe, j'en ai pris une quantité indéterminée pour chaque opération, et j'ai cherché à évaluer les quantités relatives de ses divers éléments.

Une remarque de Sérullas aurait pu, étant approfondie, mettre sur la voie de la vérité. En effet, ce chimiste signala

la production constante d'acide iodhydrique libre, après la décomposition de l'*iodure d'azote* par l'acide sulfhydrique. N'ayant point apprécié la quantité de cet acide iodhydrique libre, il en attribua l'origine à la présence accidentelle d'un peu d'iode resté à l'état de simple mélange avec l'iodure. Ceci concorderait tout à fait avec la pensée d'un *iodure d'amide*. Mais la proportion d'iode que l'acide sulfhydrique change alors en acide libre, est loin d'être insignifiante ; elle n'est pas moindre que celle qui passe à l'état d'iodhydrate neutre, même quand la matière soumise à l'expérience, ayant été préparée avec un grand excès d'ammoniaque, ne saurait être accompagnée d'iode non combiné. J'en ai trouvé la preuve dans les opérations que je vais décrire.

I. — De l'*iodure d'azote* fut décomposé par une quantité convenable de dissolution d'acide sulfhydrique, et la liqueur qui en résulta fut traitée, après filtration, partie par l'azotate d'argent, pour évaluer l'iode total, partie par une solution alcaline d'un titre connu, pour apprécier la quantité d'acide libre. Tandis que le poids de l'iodure d'argent dénotait 0,374 d'iode total (1), la solution alcaline accusait une quantité d'acide correspondant à 0,199 (2) ou 0,195 (3) d'iode, l'acide iodhydrique étant supposé seul. Mais un peu d'acide sulfurique s'était produit pendant la réaction de l'acide sulfhydrique. Les nombres précédents doivent, en

---

		I.	II.
(1)	Liqueur employée.	103,3................	115,2
	Iodure d'argent...	0,717, soit 0,694 p. 100.	0,799, soit 694 p. 100

(2) Liqueur employée.... 145,8
Solution de soude caustique, nécessaire pour la neutralisation..... $4^{cc},8$

16 centimètres cubes de cette soude saturaient $1^{gr},382$ d'acide chlorhydrique, à 16 équivalents d'eau ; par conséquent, chaque centimètre cube correspondait à $\frac{1,382}{1}$ [illegible] ou 0,0605 d'iode.

(3) Liq [illegible] .... 106 grammes.
Sol [illegible] ommée..... $16^{cc},7$

$43^{cc},7$ de celle [illegible] 5 d'acide chlorhydrique sédécihydraté.

conséquence, subir une légère diminution, égale à 0,013 (1); ce qui les réduit, l'un à 0,186, et l'autre à 0,182. Ces résultats se rapprochent, autant qu'on peut le désirer dans des expériences de cette nature, du nombre 0,187, qui représente la moitié de l'iode total.

Le composé analysé renferme donc, pour la même quantité d'azote, deux fois autant d'iode que l'iodhydrate neutre d'ammoniaque. Conséquemment 1 atome d'azote (87,5) s'y trouve combiné avec 2 atomes d'iode (1580); car, dans l'iodhydrate, ces deux éléments sont réunis en quantités atomiques égales.

II. — Le produit d'une seconde préparation ayant été décomposé, comme précédemment, par l'acide sulfhydrique, je versai peu à peu, avec une burette graduée, dans un décilitre de la liqueur, une solution très-étendue d'azotate d'argent, jusqu'à précipitation totale de l'iode; puis j'ajoutai goutte à goutte de l'eau de chaux dans un autre décilitre jusqu'à neutralisation. Il fallut employer $15^{cc},8$ d'azotate et $16^{cc},05$ d'eau de chaux. Ces deux réactifs furent ensuite comparés avec un troisième, qui n'était que de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pur. 13 centimètres cubes d'azotate d'argent exigèrent pour leur décomposition $14^{cc},15$ de cette liqueur; et $20^{cc},55$ d'eau de chaux en demandèrent $11^{cc},35$ pour leur saturation. Or, 13,0 : 14,15 :: 15,8 : 17,2; et 20,55 : 11,35 :: 16,05 : 8,8.

D'après cela, la quantité d'iode accusée par l'azotate d'argent est à celle qu'indiquerait la chaux dans l'acide saturé par elle, en supposant l'acide iodhydrique seul, dans le rapport de 17,2 à 8,8. Ce dernier nombre doit être légèrement diminué; car, en essayant une portion de la liqueur, j'y ai reconnu quelques traces d'acide sulfurique, comme dans l'expérience précédente, dont celle-ci pré-

---

(1) Liqueur employée.............. 106 grammes.
Sulfate de baryte obtenu........ 0,013

Conséquemment l'iode correspondant est pour 100 grammes de liqueur, $0{,}015 \times \frac{1580}{1456} \times \frac{100}{106} = 0{,}013$.

sente la vérification. J'ai, de plus, constaté l'absence de l'acide azotique.

III. — Dans ce troisième essai, j'évaluai l'azote d'une manière plus directe, en précipitant l'ammoniaque par le chlorure de platine. J'avais auparavant séparé l'iodure d'argent, puis le chlorure produit pour détruire l'excès de l'azotate de ce métal. Pour 0,558 d'iode, j'ai obtenu 0,032 d'azote (1); ce qui diffère peu du rapport de 2 atomes du premier à 1 atome du second; car 1580:88::0,558:0,031.

Les quantités relatives d'azote et d'iode étant établies, il restait à déterminer la proportion d'hydrogène. J'ai d'abord essayé sans succès la décomposition par l'eau, en recueillant le gaz dégagé. Ayant abandonné environ 4 grammes du composé ioduré, en présence d'une grande quantité d'eau, dans une cornue tubulée dont le col plongeait dans une cuve sous un tube gradué, je n'avais obtenu, au bout de quatre jours, que 22 centimètres cubes de gaz. A cette époque, une explosion soudaine, qui ne fut provoquée par aucune cause visible, fit voler l'appareil en éclats.

IV. — La décomposition par le sulfite d'ammoniaque a offert un moyen très-satisfaisant pour apprécier l'hydrogène contenu dans l'iodure fulminant. La dissolution étendue du sulfite attaque peu à peu ce composé, et le dissout de même que l'iode. Je versai graduellement le sulfite jusqu'à décomposition complète de l'iodure. La quantité de liqueur sulfureuse qu'il fallut consommer pour produire cet effet eût converti en hydracide $1^{gr},141$ d'iode (2), et le poids réel de cet élément était de $0^{gr},585$ (3), c'est-à-dire à très-peu près moitié moindre.

---

(1) Iodure d'argent.................. 1,036
Platine du sel ammoniacal...... 0,228

(2) Liqueur sulfureuse....... 21°,7 de la burette.

Elle fut ess[illegible] de immédiatement avant d'en faire usage et immédiatement [illegible] premier essai, 1 degré détruisait $0^{gr},00535$ d'iode ; il en [illegible] l'après le deuxième. La moyenne est donc 0,00527.

(3) I[illegible] 1,088

Ce résultat achève de fixer le rapport des principes constitutifs de la matière analysée. Dès qu'elle a besoin, pour se transformer en acide iodhydrique et en ammoniaque, de joindre à ses éléments une quantité d'hydrogène double de celle qu'exigerait l'iode seul pour s'acidifier, sa composition est nécessairement représentée par $I^2 Az H$; car

$$I^2H^2 + AzH^3 - 2A^2 = I^2 AzH.$$

V. — Un nouvel iodure détonant fut partagé en deux portions qu'on a encore éprouvées par les mêmes moyens. La première partie a exigé, pour sa décomposition, une quantité de sulfite qui eût acidifié 0,352 d'iode, tandis que la proportion de cet élément, déduite du poids de l'iodure d'argent, est 0,176, précisément égal à $\frac{0,352}{2}$ (1).

VI. — Je trouvai 0,272, pour le poids de l'iode contenu dans la seconde partie de la substance, et la quantité de liqueur sulfureuse consommée eût acidifié 0,347 de ce corps simple (2). La moitié de ce nombre, étant 0,1735, s'éloigne très-peu du précédent.

VII. — Afin de pouvoir déduire d'un même traitement le rapport de l'azote à l'iode en même temps que celui de l'hydrogène, j'ai essayé la liqueur provenant de l'action du sulfite d'ammoniaque sur le composé ioduré, d'abord avec une solution alcaline faible, puis avec de l'azotate d'argent étendu, versés l'un et l'autre au moyen de burettes graduées. Je me suis d'ailleurs rendu compte non-seulement des proportions d'alcali et d'argent contenues dans ces deux dernières dissolutions, ainsi que de celle de l'acide sulfureux

---

(1) Volume de la liqueur sulfureuse.. 60 degrés.

Cette dissolution, essayée aussitôt après l'expérience, détruisait $0^{gr},316$ d'iode, employée à la dose de $53^{o},8$; soit 0,00587 d'iode pour chaque degré.

Iodure d'argent.............. 0,326

(2) Vol. de la dissol. sulfureuse... $59^{o},2$. C'était le même que dans l'expérience précédente.

Iodure d'argent.............. 0,319

existant dans le sulfite, mais encore de la proportion d'acide qui se trouvait dans ce sel sans être neutralisée par l'ammoniaque.

Voici les données de l'expérience :

Sulfite nécessaire pour la décomposition de la substance.........	46°,4
Soude pure, neutralisant la liqueur.........	27°,9
Azotate d'argent consommé pour la précipitation totale de l'iode...	47°,9

Or, pour détruire $0^{gr},162$ d'iode, il fallait 48,0 de sulfite, soit $3^{milligr}$, 37 pour 1 degré. Agissant sur de l'iode pur, les 46°,4 en auraient donc détruit $3^{milligr},37 \times 46,4$ ou $0^{gr},156$.

1 degré de la solution de la soude caustique dont j'ai fait usage devait neutraliser l'acide formé par $3^{milligr},57$ d'iode ; car, d'après plusieurs essais concordants, il saturait $5^{mgr},10$ d'acide chlorhydrique sédécihydraté. D'après cela, $0^{gr},162$ d'iode devaient exiger 45°,4 pour la neutralisation de leur hydracide. Cependant après l'addition des 48 degrés de sulfite, ils ont donné un produit qui n'a été neutralisé que par 63°,2 d'alcali. La différence 63,2 — 45,4 ou 17°,8 correspond donc à l'acide non neutralisé porté par 48 degrés de sulfite ; ce qui montre que les 46°,4 de sulfite ont dû consommer pour la neutralisation de leur acide 17°,2 d'alcali. Retranchant ce nombre de 27°,9, on obtient pour la quantité d'alcali qui a servi à saturer l'acide provenant de l'iodure analysé, le nombre 10°,7, et ce nombre dénote $3^{milligr},57 \times 10,7$, ou $0^{gr},038$ d'iode dans l'hydracide libre.

Enfin $0^{gr},265$ d'iode, après avoir été traités par le sulfite d'ammoniaque, ont exigé pour leur précipitation 163 degrés de la dissolution d'argent; 1 degré de celle-ci représente donc $1^{milligr},62$ d'iode. Ce résultat a été confirmé par un autre obtenu au moyen de l'acide chlorhydrique ; par conséquent, la substance analysée renfermait $1^{milligr},62 \times 47,9$, ou $0^{gr},078$ d'i[illegible]

On voit [illegible] ué, 1° que cette matière exigeait, pour sa tr[illegible] acide iodhydrique et en ammo-

niaque, un volume de liqueur sulfureuse qui eût acidifié 0,156 d'iode; 2° qu'elle contenait 0,078 de cet élément, et 3° que la portion d'acide iodhydrique non saturée par l'ammoniaque, formée en même temps que lui, en renfermait 0,038. Ces nombres sont entre eux sensiblement :: 4 : 2 : 1, et continuent par conséquent à justifier les conclusions antérieurement établies.

L'épreuve analytique dont les détails viennent d'être donnés a été la dernière; mais j'en avais fait auparavant deux autres par des moyens différents.

VIII. — Ainsi, j'ai tenté d'évaluer l'hydrogène du composé détonant d'après la quantité de zinc amenée, sous son influence, à l'état d'oxyde ou d'iodure, au contact de l'eau. La réaction est fort lente: quelques bulles d'azote se dégagent, et la séparation de l'oxyde adhérant au métal offre des difficultés; de sorte que je n'ai pu l'effectuer complétement. Malgré ces deux causes d'erreur, le résultat obtenu ne présente pas une très-grande discordance avec les précédents. En effet, d'après la théorie, pour 1 équivalent d'iode dans l'iodure, 2 équivalents de métal auraient dû être attaqués, et au lieu de cette quantité, qui est 806, 828, 825 ou 812, selon que l'on prend l'ancien poids atomique ou les nouveaux, l'expérience a donné 771 (1).

IX. — J'ai mis aussi à l'épreuve l'emploi de l'acide arsénieux titré. Il était en dissolution dans l'eau et au degré de dilution conseillé par M. Gay-Lussac pour la chlorométrie. Employé seulement en très-faible excès, il ne produit point sur l'iode, même dissous, une action instantanée, comme sur le chlore ou le brome; elle ne peut devenir complète qu'après quelques moments d'attente. De pareils effets ont

---

(1)

Zinc employé.....	16,616	
Zinc restant......	16,165	
Iodure d'argent...	1,617,	correspondant à 0,924 d'iode.

Or 0,924 : 16,616 — 16,165 :: 1580 : 771.

lieu avec l'iodhydrure d'azote, qui disparaît peu à peu sans dégagement appréciable de gaz.

Ayant dissous le composé ioduré en l'agitant avec $48^{cc},6$ d'acide arsénieux, je partageai la liqueur en deux parties égales. Une dissolution titrée de *chlorure de potasse*, versée après addition d'acide chlorydrique, accusa dans l'une de ces moitiés un excès de $8^{cc},2$ d'acide arsénieux. L'autre moitié fournit 0,177 d'iodure d'argent.

Conséquemment la réaction primitive consomma l'acide arsénieux contenu dans $48^{cc},2 \times 8,2$ ou $32^{cc},2$, représentant un égal volume d'hydrogène, à 0 degré sous $0^{m},76$, ou un poids de $0^{gr},00286$; et d'une autre part, l'iode total de la substance doit être évalué à 0,191.

Le rapport de la quantité d'iode trouvée dans le produit analysé à celle de l'hydrogène calculé d'après la réaction de l'acide arsénieux est donc $\frac{0,191}{0,00286} = 66$. La théorie lui assigne pour valeur $\frac{1580}{25} = 63$. Cette différence s'explique facilement : car, pour rendre bien manifeste la mise en liberté de l'iode, il a fallu un petit excès de liqueur chlorée, ce qui affaiblit l'évaluation de l'hydrogène.

Les diverses et nombreuses expériences qui viennent d'être mentionnées mettent complétement en évidence la présence de l'hydrogène parmi les principes essentiels de l'iodure détonant. La conséquence semblable basée sur l'iodhydrate ammoniacal observé après sa fulmination, n'était pas tout à fait inattaquable. On pouvait objecter la possibilité que l'hydrogène tirât son origine de la réaction de l'eau pendant la dessiccation. Actuellement la question est, à mes yeux du moins, définitivement tranchée par des preuves surabondantes. On voit d'ailleurs qu'il faut rejeter la composition proposée dans ces derniers temps, aussi bien que la première admise, et y substituer la suivante :

1 volume d'azote............	ou bien un triple éq.	175 (1)	ou	5,23
2 volumes de vapeur d'iode..................	2 éq.	3160		94,40
1 volume d'hydrogène.....	1 éq.	12,5		0,37
		3347,5		100,00

La formule atomique

$$Az\,I^2\,H \text{ ou } Az^2\,I^4\,H^2,$$

qui représente cette composition, se prête aux trois formes systématiques :

$$Az\,H + I^2 ; \qquad Az^{\frac{1}{3}}\,H + Az^{\frac{2}{3}}\,I^2 \text{ ou } Az^2\,H^6 + 2\,Az^2\,I^6 ; \qquad Az^2\,I^4\,H^2.$$

La première est le symbole de la théorie qui considérerait le produit détonant comme une combinaison d'iode et du composé hypothétique nommé *imide* par M. Laurent. Admettra-t-on ce radical, soit comme un produit qui doit se révéler un jour à l'état isolé entre les mains des chimistes, soit seulement comme un être d'imagination destiné à faciliter l'énoncé de la composition de certains corps : alors l'iodure hydrogéné d'azote prendra le nom d'*iodure d'imide*. Il serait à désirer toutefois que la dénomination d'*imide* fût remplacée par une autre dont la consonnance s'éloignât davantage du mot *amide*.

La deuxième formule, à laquelle correspondra le nom d'*iodure d'azote ammoniacal*, calqué sur celui d'azoture ammoniacal de potassium, représente un composé formé de 2 atomes d'iodure d'azote et de 1 atome d'ammoniaque, et analogue à beaucoup d'autres combinaisons admises.

Enfin, la troisième formule présente la substance dont

(1) La science se trouve enrichie maintenant d'un principe généralement reconnu, auquel doivent se rattacher, ce me semble, les vues que j'ai émises au sujet de l'équivalent de l'azote (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLVII, page 241). On admet, en effet, pour certains corps composés, ce qu'on pourrait appeler des équivalents condensés, tels que, par exemple, la quantité $C^{24}\,H^{10}\,O^{11}$ d'acide citrique, qui est regardée comme saturant 3 équivalents de base, et qui, par conséquent, représente un triple équivalent d'acide. Pourquoi refuserait-on d'appliquer à l'azote des considérations analogues ?

il est question comme de l'ammoniaque dans laquelle aux $\frac{2}{3}$ de l'hydrogène s'est substituée la quantité équivalente d'iode. La formule

$$(Az^2 H^4 I^2)$$

aurait à peu près la même portée. La nomenclature de M. Laurent, appliquée à ce cas de substitution, fournirait le nom d'*iodammonaquèse*, ou plutôt d'*iodammèle*. Celui d'*iodhydrure d'azote*, quoique moins significatif, puisqu'il n'indique pas le rapport des éléments constitutifs, pourra paraître préférable à beaucoup de chimistes comme plus en harmonie avec les règles de la nomenclature usuelle.

Dans le cours de mes recherches sur cet iodhydrure, j'ai essayé de mettre à profit pour l'analyse l'observation faite par moi, puis par M. Millon, de la disparition de sa grande puissance explosive après dessiccation dans l'ammoniaque. Mais le produit, séché dans cette condition, puis traité par l'acide sulfhydrique, fournissait moins d'acide iodhydrique libre que d'ordinaire. Ayant une fois abandonné pendant environ six mois, dans du gaz ammoniac, une petite capsule remplie d'iodhydrure d'azote humide, à côté de fragments de potasse, j'ai remarqué des parties blanchâtres sur les bords du vase, tandis que la portion centrale était légèrement humectée d'un liquide qui m'a semblé être de l'iodure d'ammoniaque. Ainsi, selon toute apparence, le gaz ammoniac réagit peu à peu sur l'iodhydrure d'azote, en formant de l'iodhydrate et de l'iodure d'ammoniaque, plus du gaz azote. Mouillé d'iodure liquide, le produit se trouve momentanément dépouillé de sa grande tendance à la fulmination, de même que quand il est humide ; mais qu'on l'expose à l'air, bientôt l'iodure d'ammoniaque se détruit, et dès lors la fulmination redevient imminente.

II – *Iodure d'ammoniaque.*

Depuis ... la composition de l'iodure d'ammoniaque ... ations synthétiques (*Annales de*

Chimie et Physique, 2e série, tome LXVII, page 228), M. Millon a présenté des résultats différents obtenus par lui (*Annales*, tome LXIX, page 88). D'après ses propres aveux, il est permis d'opiner que sa manière d'opérer devait être moins sûre que la mienne. Néanmoins j'ai voulu répéter mes anciennes expériences en variant le mode d'exécution.

I.—Au pied d'un petit flacon à l'émeri, contenant 1gr,633 d'iode, fut attaché un fil de fer, et un autre fil semblable fut pareillement fixé au bouchon. Avec leur aide, le flacon fut aisément introduit, puis débouché, au milieu du gaz ammoniac, sur la cuve à mercure. Il y resta environ quatre heures, après lesquelles l'augmentation de poids due à l'ammoniaque absorbée était de 0,318.

II.—L'opération fut conduite de la même manière, mais elle fut continuée pendant trente-six heures. 1gr,565 d'iode absorbèrent 0,306 d'ammoniaque.

III.—Dans un dernier essai, non-seulement je me rendis compte de l'augmentation de poids produite par la combinaison de l'ammoniaque, mais, de plus, je mesurai le gaz qui fut mis en contact avec l'iode, ainsi que celui qui resta sans s'y combiner. L'expérience fut prolongée pendant deux jours. Pour retirer le flacon à travers le mercure, je le bouchai au milieu du gaz ammoniac avec le secours des fils de fer. L'iode pesait 1gr,403, et l'iodure 1gr,685. Le volume de l'ammoniaque était primitivement de 566cc à 16 degrés sous la pression de 0m,729, et se réduisit à 154cc à 15 degrés sous 0m,747.

On déduit de là des résultats qui coïncident tout à fait avec ceux de mes observations antérieures :

	I.	II.	III. D'après les pesées.	III. D'après les vol.	D'après la théorie.	
Iode	83,7	83,2	83,3	83,2	I^2 = 1580	ou 83,2
Ammoniaque	16,3	16,8	16,7	16,8	Az^2H^6 = 319	16,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	1899	100,0

Un peu d'ammoniaque est, il est vrai, décomposé par l'iode, en produisant de l'iodhydrate et de l'azote libre; mais la quantité en est trop faible pour exercer une influence bien sensible sur les données numériques de l'expérience. J'ai trouvé, après une opération de cette nature, pour 100 parties d'ammoniaque absorbée, environ 2 à 3 parties d'azote dégagé.

Quand on abandonne dans le vide, à côté d'acide sulfurique, de l'iodure d'ammoniaque en couche mince, le gaz qui avait été absorbé se sépare, ne laissant plus que de l'iode cristallisé avec des traces d'iodhydrate ammoniacal. A l'air libre, il se forme, en outre, de l'iodure détonant, sans doute à cause de l'humidité atmosphérique.

L'iode, saturé d'ammoniaque, puis agité avec du mercure, donne un produit mixte, dans lequel des cristaux blancs se déposent au fond d'un liquide légèrement jaunâtre. Celui-ci se solidifie promptement à l'air en abandonnant 10 à 12 pour 100 d'ammoniaque, et ne reprend plus sa liquidité primitive dans une atmosphère de ce gaz. L'eau détermine un précipité d'iodure mercuriel rouge, tant avec la substance liquide qu'avec la matière cristalline. Il est à présumer d'ailleurs que la première contient en dissolution une partie de la seconde. La crainte de n'opérer que sur des mélanges m'a empêché de tenter sur ces composés des expériences analytiques précises. Une analyse du produit liquide, exécutée sur une très-petite quantité de matière, a fourni les rapports suivants :

Ammoniaque faiblement retenue..........	12,2
Iodure de mercure, précipité par l'eau.......	12,2
Iode restant dans la liqueur...............	49,5
Mercure restant dans la liqueur...........	17,9
Azote, hydrogène, perte..................	8,2
	100,0

'hlorure d'azote.

Plusieurs c ant persuadés de la présence de

l'hydrogène dans le chlorure d'azote aussi bien que dans le composé ioduré, un d'entre eux croyant même avoir acquis des preuves expérimentales décisives de la similitude de composition de ces deux produits, il m'a semblé utile d'étendre à la première combinaison les recherches qui m'avaient dévoilé la véritable nature de la deuxième. J'ai essayé successivement l'emploi de l'acide arsénieux, puis de l'acide sulfhydrique, et finalement du mercure.

I. — Du chlorure d'azote, ayant été agité avec un excès d'acide arsénieux en dissolution dans l'eau, s'est changé en acide chlorhydrique, ammoniaque et azote libre, qui se dégageait peu à peu. Dans la liqueur ainsi obtenue, l'hydrogène cédé aux éléments du chlorure d'azote a été évalué par un moyen pareil à celui qui fut mis en usage pour l'analyse de l'iodhydrure, expérience IX. Le chlore fut dosé à l'état de chlorure d'argent. Enfin, pour connaître la proportion d'ammoniaque, je me suis servi d'un procédé dont j'ai constaté l'exactitude par plusieurs épreuves, et qui m'a seul réussi pour la détermination de très-faibles quantités de cet alcali. Une portion de la liqueur était soumise à la distillation avec la chaux, dans un appareil où l'ammoniaque volatilisée était appréciée d'après l'acide qu'elle neutralisait.

J'ai été conduit aux résultats suivants, relatifs à 10 centimètres cubes de liqueur :

Hydrogène cédé (1)......................	0,00063
Chlore (2)................................	0,0154
Azote passé à l'état d'ammoniaque (3).....	0,00089

---

(1) 150 centimètres cubes d'acide arsénieux, au titre nommé *normal* par M. Gay-Lussac, ont été ajoutés au chlorure d'azote, et ont formé avec ce produit et l'eau qui le recouvrait un volume de 184 centimètres cubes; ce qui correspond à $8^{cc},15$ de solution arsénieuse pour 10 centimètres cubes de liqueur.

60 centimètres cubes de cette liqueur ont détruit $6^{cc},79$ de dissolution chlorée *normale;* soit $1^{cc},13$ pour 10 centimètres cubes. La différence 8,15 — 1,13 ou $7^{cc},02$ indique donc l'acide arsénieux consommé par la réac-

D'où l'on déduit :

Hydrogène acidifiant le chlore............	0,00044
Hydrogène existant dans l'ammoniaque.. .	0,00019
Total...........	0,00063

L'identité de ce dernier nombre avec le premier montre que la totalité de l'hydrogène trouvé dans les produits de la destruction du chlorure d'azote est étrangère à sa constitution : l'azote et le chlore en sont donc bien réellement les éléments uniques.

II. — Pensant que la réaction de l'acide sulfhydrique sur le chlorure d'azote serait assez énergique pour ne laisser dégager que des quantités négligeables d'azote, j'ai cherché à la mettre à profit pour la détermination du rapport de l'azote au chlore.

40 centimètres cubes du liquide obtenu en agitant le chlorure d'azote avec de l'eau saturée de gaz sulfhydrique ont donné, après l'expulsion de l'excès de ce gaz, $0^{gr},276$ de

---

tion du chlorure d'azote, et fixe le poids de l'hydrogène cédé à $7,02 \times 0^{millig},0895 = 0^{millig},628$.

(2) 25 centimètres cubes de liqueur ont donné $0^{gr},156$ de chlorure d'argent, contenant 0,0385 de chlore : soit 0,0154 pour 10 centimètres cubes.

Ce résultat a été confirmé par un autre obtenu au moyen de l'azotate d'argent titré.

	Prem. expér.	Deux. expér.
(3) Liqueur traitée par la chaux................	$30^{cc},00$	$30^{cc},00$
Acide titré dans lequel a été reçue l'ammoniaque.	$5^{cc},72$	$6^{cc},28$
(Il contenait par litre $11^{gr},275$ d'acide chlorhydrique sédécihydraté, c'est-à-dire la valeur en grammes de $\frac{1}{200}$ d'équivalent. Par conséquent, chaque centimètre cube devait saturer une quantité d'ammoniaque renfermant $\frac{175}{200}$ milligrammes ou $0^{millig},875$ d'azote.)		
Eau de chaux achevant de neutraliser l'acide qui avait absorbé l'ammoniaque..................	$3^{cc},86$	$4^{cc},78$
(10 centimètres cubes d'acide titré exigeaient pour leur saturation $14^{cc},7$ de cette eau de chaux.)		
L'acide neutralisé par l'ammoniaque est donc $5,72 - \frac{3.86}{1.47}$ o'	$3^{cc},09$	$3^{cc},03$
Et l'azote pour 10 centimètres cubes de liqueu $\frac{3.09}{3} \times 0,875$ ou....	$0^{millig},90$	0,885

chlorure d'argent, dénotant 0,0171 de chlore pour 10 centimètres cubes.

De plus, par des essais semblables à ceux qui ont été mentionnés tout à l'heure, j'ai obtenu les quantités d'azote ci-après :

milligr.		cc		milligr.	
12,50	pour	60,0	soit	2,09	pour 10^{cc}.
4,19	pour	20,0	....	2,10	
5,87	pour	30,0	....	1,98	
3,86	pour	20,0	....	1,93	
10,53	pour	52,4	....	2,01	
		Moyenne	......	2,02	

D'où l'on déduit, pour le rapport du chlore à l'azote, $\frac{0,0171}{0,00202} = 8,5$. Il s'est développé quelques bulles d'azote pendant le traitement par l'acide sulfhydrique. Il est possible que le dégagement de ce gaz ait influé sensiblement sur l'évaluation du rapport précédent, et l'ait rendu trop élevé. On peut le considérer du moins comme un maximum. Celui qu'indique la théorie serait $\frac{664}{87,5} = 7,6$.

III. — La nature binaire du chlorure d'azote fut primitivement déduite des résultats de sa destruction par les métaux. L'unique objection qui puisse, ce me semble, s'élever contre cette conclusion, c'est qu'on ne paraît point avoir constaté, après la réaction, l'absence de l'acide chlorhydrique, comme on l'a fait pour l'ammoniaque. Afin de dissiper ce motif de doute, j'ai introduit, au moyen d'une pipette adaptée à une bouteille de caoutchouc, du chlorure d'azote et l'eau dans une éprouvette renversée sur la cuve à mercure; puis j'ai laissé l'action du métal s'accomplir peu à peu, en agitant de temps en temps pendant environ huit jours. Après ce laps de temps, l'azote était devenu libre, et le chlore se trouvait à l'état de protochlorure de mercure. La liqueur, qui prenait seulement une légère teinte brune avec l'acide sulfhydrique, devenait alcaline par l'addition de quelques gouttes d'eau de chaux : elle ne renfermait donc tout au plus qu'une quantité insignifiante d'acide libre.

D'ailleurs, ayant recherché l'ammoniaque, je n'en ai obtenu que des traces.

Un autre expérience de même nature fut exécutée dans une éprouvette graduée. L'azote fut mesurée, et le chlore du chlorure de mercure fut évalué à l'état de combinaison avec l'argent, après un traitement préalable par l'acide sulfhydrique.

J'obtins ainsi les nombres qui suivent (1) :

Azote	0,118 ou	10,7
Chlore	0,988	89,3
	1,106	100,0

La théorie donne :

Azote	1 triple éq.	175 ou	11,6
Chlore	3 éq.	1328	88,4
		1503	100,0

Les données expérimentales fournissent un excès de chlore. Il est bien possible que la matière analysée ait retenu du chlore en dissolution. Elle a cependant été lavée abondamment à l'eau distillée, et l'azotate d'argent ne produisait qu'une faible opalinité dans les dernières eaux de lavage. Quoi qu'il en soit, les résultats de l'analyse ne laissent pas de prise à l'incertitude sur la constitution atomique de la substance.

Après avoir reconnu la dissemblance de composition des combinaisons azotées fulminantes du chlore et de l'iode, j'ai voulu analyser le produit ioduré produit par double décomposition, selon les indications de M. Millon; et, pour le préparer, je fis agir le chlorure d'azote sur une dissolution très-étendue d'iodure de potassium. Mais, placé apparemment sous l'empire inattendu de circonstances différentes, la poudre brune que j'obtins n'était autre chose

(1) humide à 20 degrés, sous la pression $0^{m},750 - 0,088$, $118^{cc},00$
.... 4,00

que de l'iode. En même temps qu'elle se formait, il se dégageait de l'azote.

En résumé :

1°. La composition du produit que l'on nomma d'abord *iodure d'azote*, puis plus récemment *iodure d'amide*, est à la fois en désaccord avec l'une et l'autre de ces deux dénominations. Elle se représente par de l'ammoniaque, dans laquelle les $\frac{2}{3}$ de l'hydrogène sont remplacés par une quantité équivalente d'iode.

2°. Avec l'appui de preuves nouvelles, je ne puis que persister à admettre le rapport de 3 équivalents d'ammoniaque à 2 équivalents d'iode dans le liquide résultant de l'absorption par l'iode du gaz ammoniac sec.

3°. C'est à tort que la constitution du chlorure d'azote a été assimilée à celle de l'iodhydrure. L'opinion primitive doit rester dans la science. Le chlorure d'azote n'est composé que d'azote et de chlore réunis dans le rapport de 1 volume du premier à 3 volumes du second.

A la suite des nombreux rapprochements que l'on a faits entre l'ammoniaque et le gaz oléfiant, on peut en ajouter un autre fondé sur la nature des produits de leur décomposition par le chlore et par l'iode. Nous les voyons, en effet, tous les deux donner avec le chlore, par voie de substitution, des composés binaires où l'hydrogène est totalement éliminé, tandis qu'avec l'iode, la métalepsie, toujours moins complète, ne donne naissance qu'à des combinaisons ternaires dans lesquelles une partie de l'hydrogène reste invinciblement engagée.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPOSÉS ORGANIQUES ;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

Dans un Mémoire (1) publié en 1839, j'ai essayé de formuler d'une manière générale et précise les nombreux phénomènes que présentent en chimie organique les substitutions par les corps composés. En m'appuyant sur un grand nombre de faits, j'ai avancé que, dans les substitutions d'un corps composé à un corps simple, ce dernier n'était pas purement et simplement déplacé, mais que la réaction s'établissait toujours de telle sorte qu'*un élément* (*hydrogène*) *de l'un des corps s'unissait à un élément* (*oxygène*) *de l'autre corps pour former un produit* (*eau*) *qui s'éliminait, tandis que les éléments restants demeuraient en combinaison.*

Ce principe, que je désignerai à l'avenir sous le nom de *loi des résidus*, s'applique dans toute sa rigueur à la formation des corps nitrogénés, des amides, des éthers, des sels, etc. Je ne connais pas un seul fait qui lui soit contraire. Des considérations sur la constitution moléculaire des corps (2) ont conduit M. Mitscherlich à renouveler en 1841, sous une autre forme, cette proposition, que j'avais émise deux ans auparavant.

La loi des résidus rendait entièrement inutile l'adoption de tous ces radicaux hypothétiques, de tous ces êtres imaginaires, sur lesquels les partisans des idées électro-chimiques basaient le raisonnement dans les réactions; et, pour citer un exemple bien saillant, elle expliquait parfaitement pourquoi le chlore et par conséquent l'hydrogène pouvaient être remplacés par NH^2, l'oxygène par NH, dans les réactions détermi[illegible]r l'ammoniaque. Cette explication

---

(1) *Annales de* [illegible]*e*, 2e série, tome LXXI, page 184.

(2) *Comptes re*[illegible]*démie de Berlin*; février 1841.

simple et précise excluait l'existence du radical amidogène et de tout autre corps hypothétique. En effet, d'après la loi des résidus, l'ammoniaque, en qualité de corps hydrogéné, sollicitait l'oxygène ou le chlore (brome, iode) des matières organiques pour former soit H^2O, soit HCl, qui s'éliminait; le résidu des éléments de l'ammoniaque, qui demeurait alors en combinaison avec le résidu des éléments de la matière organique, était NH ou NH^2, suivant que l'élimination avait été H^2O ou HCl. On a effectivement ΔO et ΔCl, représentant deux matières organiques:

$$[\Delta O] + [NHH^2] = H^2O + [\Delta NH]$$
$$[\Delta Cl] + [NH^2H] = HCl + [\Delta NH^2]$$

M. Laurent avait donc parfaitement raison quand il introduisit l'*imide* NH dans la notation des formules, et même, il faut le dire, en considérant les métamorphoses qui ont été étudiées, on remarque que les cas où se présente le résidu NH sont de beaucoup plus nombreux que ceux où l'on rencontre le résidu NH^2, le soi-disant amidogène; bien plus, la combinaison (l'oxamide) qui a servi à établir l'ancienne théorie des *amides* ne renferme pas cet amidogène, mais il y a le résidu NH. En effet, si l'on représente par ΔO^2 un équivalent d'acide oxalique ($\Delta = C^2H^2O^2$), et par Am le résidu NH, on a :

Formation de l'oxamide.

$$[\Delta O^2] + 2H^2Am = 2H^2O + [\Delta Am^2]$$

Formation de l'acide oxamique.

$$[\Delta O^2] + H^2Am = H^2O + [\Delta OAm]$$

Je ne connais que deux ou trois cas (benzamide par le chlorure de benzoïle, uréthane et uréthylane par l'éther chloroxycarbonique) où le résidu soit véritablement représenté par NH^2.

D'après cette manière de formuler, l'oxamide est donc de l'acide oxalique dans lequel O^2 est remplacé par le résidu Am^2; de même l'acide oxamique est de l'acide oxalique dans lequel un seul O est remplacé par le résidu Am :

Acide oxalique	$C^2 H^2 O^4$
Oxalates neutres.........	$C^2 M^2 O^4$
Oxalates acides..........	$C^2 \begin{matrix} M \\ H \end{matrix} O^4$
Oxamide................	$C^2 H^2 \begin{matrix} O^2 \\ Am^2 \end{matrix}$
Acide oxamique.........	$C^2 H^2 \begin{matrix} O^3 \\ Am \end{matrix}$
Oxamates...............	$C^2 \begin{matrix} H & O^3 \\ M & Am \end{matrix}$

Si, dans les circonstances convenables, on ramène aux composés formés par la réunion de semblables résidus les éléments qui avaient été éliminés lors de la réaction, on *régénère* les composés primitifs. On sait que les amides régénèrent alors l'ammoniaque et leurs acides respectifs.

L'alcool et ses homologues se comportent comme l'ammoniaque; comme elle, ils agissent par leur hydrogène sur les corps oxygénés ou sur les corps chlorés en donnant lieu à une élimination de H^2O ou de HCl, tandis que les éléments restants constituent des *éthers*. Les éthers neutres correspondent aux amides neutres, les acides viniques ou éthers acides aux acides amidés. On a donc aussi E représentant le résidu $C^2 H^6 O - H^2$:

Éther oxalique.........	$C^2 H^2 \begin{matrix} O^2 \\ E^2 \end{matrix}$
Acide oxalovinique.....	$C^2 H^2 \begin{matrix} O^3 \\ E \end{matrix}$
Oxalovinates...........	$C^2 \begin{matrix} H & O^3 \\ M & E \end{matrix}$

M. Dumas a même obtenu des corps renfermant à la fois le résidu de l'alcool et le résidu de l'ammoniaque. Parmi ces composés, il faut surtout nommer :

L'oxaméthane.......... $C^2 H^2 \begin{matrix} O^2 \\ Am, \\ E \end{matrix}$

qui est, cor[illegible] voit, l'éther oxamique (Balard) ou l'amide oxal[illegible]

Cette n[illegible] dérer les amides et les éthers m'a conduit à [illegible] une nouvelle classe de composés

organiques. Ces composés sont formés par le résidu d'un alcali organique. Je les désignerai sous le nom générique d'*anilides*. Ce sont des corps semblables aux amides, formés dans les mêmes circonstances et régénérant par les acides ou les alcalis minéraux concentrés, non de l'ammoniaque, mais de l'aniline. J'ai obtenu deux anilides en décomposant l'oxalate d'aniline par la chaleur.

Décomposition de l'oxalate d'aniline à une température élevée.

L'oxalate neutre d'aniline employé à ces expériences a été préparé, d'après le procédé de M. Hofmann, en mélangeant l'aniline avec une solution d'acide oxalique dans l'alcool. Le sel a été lavé avec de l'alcool et desséché au bain-marie.

Quand on chauffe ce sel au bain de sable, il commence déjà à se décomposer à quelques degrés au-dessus de 100 degrés; il fond et entre en ébullition en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'aniline. Ce n'est que dans les dernières portions de gaz, quand la chaleur est portée à 160 ou 180 degrés, qu'on reconnaît la présence d'un peu d'oxyde de carbone. On n'a pas besoin de chauffer plus fort. Quand le dégagement de gaz a cessé, on a un résidu liquide, parfaitement limpide et plus ou moins coloré en rouge, suivant la pureté du sel employé. (On sait que les sels d'aniline prennent tous à l'air une teinte rouge). Dès qu'on le retire du bain, il se concrète en une masse butyreuse chargée de beaux cristaux. Ce résidu est un mélange de deux corps nouveaux, l'*oxanilide* et la *formanilide*, que je vais décrire.

Oxanilide.

Pour isoler cette substance, on épuise à froid avec de l'alcool le résidu de l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. L'alcool se charge de toute la formanilide, et laisse l'oxanilide à l'état de paillettes nacrées, parfaitement blan-

ches si l'on a opéré avec un sel pur, et qui ressemblent à l'acide borique.

L'oxanilide ainsi obtenu fond à 245 degrés, et se prend par le refroidissement en une masse radiée. Elle entre en ébullition à 320 degrés, et distille en plus grande partie sans altération. Elle se sublime déjà à une température inférieure en donnant de fort belles paillettes irisées. Sa vapeur est âcre comme celle de l'acide benzoïque.

Elle est insoluble dans l'eau, même bouillante. L'alcool ne la dissout pas non plus à froid; bouillant, il en dissout une petite quantité, qui se dépose, par le refroidissement, en paillettes micacées. Elle est insoluble dans l'éther.

Les acides et les alcalis étendus et bouillants ne l'attaquent pas; mais la potasse concentrée et bouillante en développe de l'aniline, et se convertit en oxalate. La décomposition est surtout prompte si l'on emploie de la potasse en fusion. L'aniline se développe alors à l'état d'une huile incolore qui présente les réactions si caractéristiques avec l'acide chromique et le chlorure de chaux.

Plusieurs analyses faites sur des produits de préparation différente m'ont conduit exactement à la formule

$$C^{14}H^{12}N^{2}O^{2},$$

qui équivaut évidemment à

$$[C^{4}H^{2}O^{4},\ 2C^{6}H^{7}N] - 2H^{2}O.$$

C'est donc de l'acide oxalique dans lequel 2 O ont été enlevés par $2H^{2}$ et remplacés par le résidu $2(C^{6}H^{7}N - H^{2}) = An^{2}$:

$$\text{Oxanilide} \ldots\ldots\ldots\ C^{2}H^{2}\begin{matrix}O^{2}\\An^{2}\end{matrix}.$$

Au surplus, j'ai constaté que, si l'on chauffe l'oxanilide avec de l'acide sulfurique concentré, il se développe, sans que la matière noircisse, un mélange de volumes égaux d'oxyde de c[illegible] et d'acide carbonique. Si l'on ajoute une petite q[illegible] au résidu, il se prend en une masse blanc[illegible] entièrement soluble dans une plus grande [illegible] cette matière prend par l'acide

chromique une teinte rouge foncée, comme celle des sulfocyanures par les persels de fer, et ne paraît être autre chose que la sulfanilide ; car

$$C^2H^2\begin{matrix}O^2\\An^2\end{matrix} + SH^2O^4 = H^2O + CO + CO^2 + SH^2\begin{matrix}O^2\\An^2\end{matrix}.$$

Je ne l'affirmerai cependant pas positivement. Quoi qu'il en soit, les réactions précédentes prouvent, d'accord avec l'analyse, que mon nouveau produit est un homologue de l'oxamide, renfermant le résidu de l'aniline à la place du résidu de l'ammoniaque.

Formanilide.

Nous avons vu tout à l'heure que la formation de l'oxanilide est accompagnée de celle d'un autre corps qui se dissout dans l'alcool. On chauffe la solution pour en chasser la plus grande partie du véhicule, et on fait bouillir avec de l'eau; de cette manière, la petite quantité de matière brune ou rouge, qui a pu se former par l'altération du sel d'aniline à l'air, se sépare à l'état insoluble, et l'on a en dissolution de la formanilide parfaitement pure. Si l'on évapore davantage la solution aqueuse, la formanilide se sépare peu à peu à l'état de gouttelettes huileuses et incolores qui se réunissent au fond du vase; ce produit conserve l'état liquide, même après le refroidissement; aussi ne faut-il pas pousser l'évaporation jusqu'au point où les gouttelettes huileuses commencent à se séparer. Il vaut mieux abandonner la solution saturée à l'évaporation spontanée.

La formanilide se dépose alors peu à peu en prismes rectangulaires très-aplatis et terminés en pointe comme des fers de lance; ces cristaux sont ordinairement très-longs et enchevêtrés : j'en ai eu deux ou trois fois qui avaient plus de 3 centimètres de long et qui étaient parfaitement déterminés. Leur ressemblance avec les cristaux de l'urée est si grande, que je les prenais pour l'urée anilique (la carbanilide), avant que l'analyse m'en eût fait saisir la véritable nature.

Ce corps est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud, mieux encore dans l'alcool ; la solution aqueuse a une saveur légèrement amère et n'agit pas sur les papiers réactifs. A l'état sec, il fond à 46 degrés ; la matière fondue peut être refroidie bien au-dessous de cette température avant de se concréter, mais il suffit alors de l'agiter avec une baguette pour que la solidification se fasse immédiatement. Dans l'eau il fond encore plus aisément, et, chose singulière, il reste alors liquide, même pendant plusieurs jours. Au bain-marie, il émet déjà des vapeurs.

A froid, les acides et les alcalis étendus n'agissent pas sur ce corps ; cependant la décomposition se fait à la longue, et encore plus promptement si l'on fait bouillir. Ainsi, par exemple, l'acide chromique étendu ne le colore pas, le mélange ne verdit qu'au bout d'un temps assez long ; mais si l'on a fait bouillir préalablement la formanilide, pendant quelques secondes seulement, avec de l'acide sulfurique, l'acide chromique y détermine immédiatement la réaction caractéristique de l'aniline.

A froid, la potasse étendue ne l'altère pas ; mais quelques secondes d'ébullition avec cet agent suffisent pour mettre de l'aniline en liberté. De même, l'acide sulfurique étendu n'y agit pas à froid ; quand on chauffe, il se développe l'odeur caractéristique de l'acide formique ; et, si l'on condense les vapeurs, on trouve que le liquide acide réduit le nitrate d'argent.

Enfin, je me suis assuré aussi que la formanilide, chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, développe de l'oxyde de carbone pur, sans noircir, tandis que le résidu renferme le même corps fourni, dans ces circonstances, par l'oxanilide, et que je considère provisoirement comme la sulfanilide.

L'analyse directe est venue corroborer les résultats précédents, en [illegible]es rapports suivants :

$$[illegible]^{7}H^{7}NO,$$

qui font de [illegible] un isomère de la benzamide.

mais qui correspondent à

$$[CH^2O^2, \quad C^6H^7N] - H^2O,$$

c'est-à-dire à de l'acide formique dans lequel O est remplacé par le résidu ($C^6H^7N - H^2$) = An :

$$\text{Formanilide}\ldots\ldots\ldots \quad CH^2 \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{An}.$$

Interprétation de la réaction.

La formation de la formanilide qui accompagne celle de l'oxanilide ne doit pas nous surprendre, puisque l'acide oxalique donne lui-même de l'acide formique quand on le soumet à la distillation sèche. Mais voyons si les autres produits de la réaction permettent de l'exprimer par une équation simple.

J'ai dit qu'outre l'oxanilide et la formanilide, on recueillait de l'acide carbonique, de l'eau, de l'aniline, et vers la fin de l'opération, de l'oxyde de carbone.

L'oxalate neutre d'aniline est

$$[C^2H^2O^4, \quad 2C^6H^7N] = C^{14}H^{16}N^2O^4.$$

On a donc

$$C^{14}H^{16}N^2O^4 = 2H^2O + \underbrace{C^{14}H^{12}N^2O^2}_{\text{Oxanilide.}}$$

$$= H^2O + CO^2 + \underbrace{C^6H^7N}_{\text{Aniline.}} + C^7H^7NO$$

$$\underbrace{C^7H^7NO}_{\text{Formanilide.}} = CO + \underbrace{C^6H^7N}_{\text{Aniline.}}.$$

Benzanilide.

J'ai fait remarquer plus haut que, dans les cas où l'ammoniaque attaque des corps chlorés, il se produit des amides dans lesquels le résidu ($NH^3 - H$) remplace Cl ; en désignant ce résidu par Am', on a

$$\text{Benzamide}\ldots\ldots\ldots \quad C^7 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{Am'} O$$

$$\text{Chlorure de benzoïle}\ldots \quad C^7 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{Cl} O$$

Or, le résidu Am' équivaut à AmH, et comme Am remplace lui-même O, il est évident que la benzamide pourrait aussi se formuler avec les corps suivants :

Acide benzoïque.......	$C^7 H^6 O^2$
Éther benzoïque.......	$C^7 H^5 \begin{matrix} O \\ E \end{matrix}$
Benzamide...........	$C^7 H^6 \begin{matrix} O \\ Am \end{matrix}$

On sait, en effet, que la benzamide s'obtient non-seulement avec l'ammoniaque et le chlorure de benzoïde, mais encore avec l'éther benzoïque et l'ammoniaque (Deville).

J'ai préparé l'homologue de la benzamide dans la série anilique, à l'aide du chlorure de benzoïle et de l'aniline. Dès que ces deux corps, préalablement desséchés, arrivent en présence, ils se combinent en s'échauffant; la masse rougit et se prend en une masse cristalline. On la lave d'abord avec de l'eau bouillante qui extrait le chlorhydrate d'aniline, puis avec de l'eau légèrement alcalisée, afin d'extraire les dernières traces de l'acide benzoïque qui auraient pu se trouver dans le chlorure de benzoïle, et finalement, on fait cristalliser dans l'alcool.

La benzanilide s'obtient ainsi, par l'évaporation spontanée, en paillettes nacrées insolubles dans l'eau. Les acides et les alcalis étendus et bouillants ne l'attaquent pas; mais la potasse fondante en développe de l'aniline et se convertit en benzoate. D'ailleurs, l'analyse a conduit à la formule

$$C^{13} H^{11} NO,$$

qui est évidemment

$$C^7 (H^5 Cl) O + C^6 H^7 N - HCl,$$

c'est-à-dire

$$C^7 \begin{matrix} H^5 \\ An' \end{matrix} O \quad \text{ou bien} \quad C^7 H^6 \begin{matrix} O \\ An \end{matrix}.$$

Les résultats que je viens d'exposer ouvrent une voie nouvelle aux investigations de chimie organique, et renferment les preuves les plus directes en faveur de la loi des résidus, par laquelle j'ai formulé les phénomènes si variés et si fréquents que présentent les substitutions par les corps composés [illegible] me bornerai pas à ces preuves; dans un prochai[illegible] spère en donner de nouvelles.

RECHERCHES

Sur la constitution de l'urine des animaux herbivores ;

Par M. BOUSSINGAULT.

Les faits que j'ai observés en me livrant à ces recherches me semblent devoir intéresser les physiologistes et les chimistes ; ils ajouteront d'ailleurs aux connaissances que nous possédons sur la constitution de l'urine des herbivores.

Mes observations portent sur des urines examinées immédiatement après leur émission.

§ I. — *Urine de porc.*

Ce sont les recherches que j'avais entreprises sur la respiration du porc, qui m'ont conduit à faire une analyse de cette urine. Celle que j'ai examinée provenait d'un individu qui ne mangeait rien autre chose que des pommes de terre cuites dans de l'eau légèrement salée : cette urine, d'une limpidité parfaite, d'un jaune très-pâle, d'une odeur peu intense, présentait une réaction alcaline très-prononcée, bien qu'elle fût presque sans saveur. L'addition d'un acide y déterminait une assez vive effervescence ; à la température de 12°,5, j'ai trouvé pour sa densité, 1,0136.

Quand on chauffe l'urine de porc, elle se trouble en laissant déposer quelques légers flocons de carbonate de magnésie et de carbonate de chaux. La chaux n'y entre certainement que pour une bien faible proportion, car l'oxalate d'ammoniaque ne trouble pas d'abord l'urine fraîche, la liqueur ne devient louche qu'après qu'il s'est écoulé un certain temps ; et quand l'urine a bouilli, quand le dépôt dont j'ai parlé est formé, elle ne contient plus une trace de chaux. En ajoutant de la potasse à de l'urine concentrée au bain-marie, on n'aperçoit aucun indice d'ammoniaque.

Carbonate de magnésie. — 100 grammes d'urine de

porc ont déposé, par suite de l'ébullition, 0,042 de magnésie calcinée, renfermant une trace de carbonate de chaux. Cette magnésie représente 0,87 de carbonate pour 1000 parties d'urine.

Azote, urée. — 100 grammes d'urine, évaporés au bain-marie, ont fourni 2,12 d'un extrait assez tenace, d'un jaune-clair et acquérant par le refroidissement la consistance et l'aspect de la cire; cette matière, fortement alcaline, attire puissamment l'humidité. Pour en doser l'azote, j'ai suivi la méthode que j'ai toujours employée quand j'ai eu à analyser des extraits de l'urine des herbivores. J'ai pris dans une capsule de platine $0^{gr},250$ d'extrait sec, puis je l'ai laissé exposé à l'air jusqu'à ce qu'il fût tombé en déliquescence; lorsque la matière fut devenue aussi fluide que l'eau, j'y ai ajouté de l'oxyde de cuivre froid, d'une grande ténuité, parce qu'il provenait de la calcination de l'azotate à une chaleur modérée. Le liquide a été alors complétement et rapidement absorbé par l'oxyde: en ajoutant encore de l'oxyde, on a eu une masse, sèche en apparence, que l'on a pu broyer intimement, avant de la mêler avec de l'oxyde de cuivre plus grossier. C'est exactement comme si l'on opérait sur une matière pulvérulente, et il est même douteux qu'on puisse, quoi qu'on fasse, mélanger à l'oxyde un corps pulvérulent aussi intimement qu'on y mélange un corps en dissolution. Pour parer à l'apparition du bioxyde d'azote, que l'on a toujours à redouter quand on brûle des matières qui contiennent de l'urée, j'ai placé dans le tube, d'après une indication que je dois à M. Regnault, non pas des planures de cuivre, mais du cuivre très-divisé provenant de la réduction de l'oxyde (1).

---

(1) J'ai eu si souvent l'occasion de déterminer l'azote de substances difficiles à pulvériser, que l'on comprendra que j'aie dû faire de nombreux essais pour surr [illegible] lifficultés que je rencontrais à chaque instant. C'est ainsi qu'a [illegible], j'ai brûlé les liquides animaux en nature à la place [illegible]'il est quelquefois impossible de mé-

Les $0^{gr},250$ ont produit 23 centimètres cubes d'azote; température, $7°,7$; baromètre à 0 degré, $737^{mm},8$; soit en poids: 0,027 d'azote, ou 2,29 pour 1 000 parties d'urine.

200 grammes d'urine ont été évaporés au bain-marie; le résidu a été repris par un peu d'eau; l'addition de l'acide chlorhydrique a donné lieu à une effervescence des plus vives, mais il ne s'est pas déposé une trace d'acide hippurique. J'ajouterai que je n'ai pas réussi davantage à constater la présence de cet acide en employant à sa recherche les procédés délicats à l'aide desquels M. Liebig l'a découvert dans l'urine de l'homme. Dans l'urine de porc convenablement concentrée, l'acide azotique faible détermine un abondant précipité d'azotate d'urée; comme cette urine ne contenait pas d'acide urique, ainsi que je m'en suis assuré, je supposerai que la totalité de l'azote dosé appartient à l'urée: 1 000 parties d'urine renfermeraient alors 4,90 d'urée.

Sels alcalins, potasse, silice. — 50 grammes d'urine ont été évaporés dans un creuset de platine; l'opération est longue, mais elle s'exécute sans projections, en ayant soin,

---

langer avec l'oxyde de cuivre. On détermine bien plus rigoureusement l'azote dans le lait que dans la frangipane. Les matières ligneuses deviennent aussi beaucoup plus faciles à brûler quand on les imprègne préalablement d'acétate basique de plomb. J'ai plusieurs fois et avec succès terminé des combustions à l'aide d'un courant de gaz oxygène, et quand la colonne de cuivre a une longueur suffisante, et que, comme le recommande M. Regnault, elle est formée avec du cuivre réduit de l'oxyde, l'azote recueilli ne renferme pas d'oxygène. C'est par ce procédé que j'ai dosé l'azote du charbon animal. Le temps, la durée de l'analyse est un élément dont il faut tenir compte quand on brûle des matières d'une difficile combustion. Telle analyse demande trois heures de feu, et encore n'est-on pas certain d'avoir la totalité de l'azote. On laisse généralement trop peu d'intervalle entre la colonne de bicarbonate de soude et celle du mélange; la colonne intermédiaire d'oxyde s'échauffe, et la chaleur, en se propageant, décide un dégagement d'acide carbonique émanant du bicarbonate; on ne sait plus alors si l'analyse est terminée; car le seul moyen de reconnaître si la combustion est achevée est de chauffer fortement la colonne du mélange pour s'assurer que, malgré l'élévation de température, le dégagement gazeux a complétement cessé.

après avoir incliné le creuset, d'appliquer la flamme de la lampe vers la partie supérieure de la paroi. En augmentant ensuite la chaleur, sans toutefois la rendre assez intense pour fondre la matière, on finit par opérer une combustion complète. Le résidu salin, après avoir été chauffé au rouge, a pesé $0^{gr},625$; les sels repris par l'eau ont laissé un peu de magnésie ; la dissolution alcaline, formée en grande partie de carbonate de potasse, a été transformée en dissolution de chlorhydrate : on a desséché, puis repris par l'eau, qui cette fois, a laissé 0,0035 de silice, ou 0,07 pour 1 000 parties d'urine. Le chlorure de platine a formé dans la dissolution saline $1^{gr},851$ de chlorure double = 0,360 de potasse, ou 7,20 pour 1 000 parties d'urine.

Acide phosphorique. — Des cendres de 50 grammes d'urine on a obtenu 0,035 de phosphate de magnésie provenant de la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien ; soit pour 1000 parties d'urine, 0,44 d'acide phosphorique.

Acide sulfurique. — $60^{gr},45$ d'urine ont donné 0,180 de sulfate de baryte = 0,062 d'acide sulfurique ; pour 1 000 parties d'urine, 0,91.

Chlorure de sodium. — $144^{gr},08$ d'urine ont produit 0,138 de chlorure d'argent fondu. Le chlore est uni au sodium, car l'on retire des cendres de l'urine des cristaux de sel marin ; il y aurait alors dans 1 000 parties d'urine 1,28 de chlorure de sodium.

En combinant à la potasse les acides qui viennent d'être dosés, on trouve que :

L'acide phosphorique prend........	0,580 d'alcali.
L'acide sulfurique.................	1,072
	1,652

Comme la pota... dosée s'élève à 7,200, il en reste 5,548 qui, pour la ... partie, doivent exister à l'état de carbonate ... communique à l'extrait et aux

cendres de l'urine leur propriété déliquescente et leur caractère alcalin. 5,548 de potasse demandent, pour former du sous-carbonate, 2,60 d'acide carbonique ; mais ce qu'il y a de très-remarquable, c'est qu'en dosant directement cet acide, on obtient, à peu de chose près, un nombre double de celui qui est donné par le calcul. En effet, 159,55 d'urine fraîche, traités par l'eau de chaux, à l'abri du contact de l'air, ont fourni 2,337 de carbonate de chaux qui n'a présenté aucun indice de matière organique. En retranchant de ce précipité 0,078 de magnésie et de silice qui s'y trouvent mêlés, il reste pour le carbonate de chaux, 2^{gr},259, représentant 0,987 d'acide carbonique ; ou, pour 1 000 parties d'urine, 6,1, au lieu de 2,6 qui devrait s'y rencontrer, dans la supposition où l'alcali dosé formerait du sous-carbonate de potasse.

J'ai cherché en vain l'acide acétique dans l'urine de porc ; mais, en suivant la méthode indiquée par M. Berzelius pour déceler la présence de l'acide lactique dans l'urine humaine, j'ai obtenu de 150 grammes d'urine de porc, 0,100 d'un sel soluble de chaux qui avait les propriétés que l'on accorde aux lactates. Comme la petite quantité de cette matière ne me permettait pas de mettre en évidence l'acide lactique, j'ai eu recours au procédé recommandé par M. Pelouze pour découvrir les plus minimes doses de cet acide. Dans la dissolution du sel de chaux, j'ai versé de l'azotate de cuivre, puis j'ai ajouté un lait de chaux. Dans la liqueur filtrée, il restait une quantité très-appréciable d'oxyde de cuivre qui n'avait pas été précipité par la chaux, bien que cette dernière eût été ajoutée en très-grand excès. C'est, comme on sait, une des propriétés de l'acide lactique, que celle de s'opposer à l'entière précipitation de l'oxyde des sels de cuivre par un alcali. Il existe donc bien évidemment, dans l'urine de porc, un acide organique qui n'est pas de l'acide acétique ; et, sous la responsabilité de M. Pelouze, j'admettrai que cet acide est de l'acide lactique. Je me suis assuré, par

un essai comparatif, que la dissolution d'azotate de cuivre dont je me suis servi est totalement décomposée par la chaux (1).

La présence d'un bicarbonate alcalin dans l'urine de porc était rendue assez probable par le dosage de l'acide carbonique, pour qu'il devînt nécessaire de faire une recherche spéciale à cet égard. L'urine que j'ai examinée venait d'une truie nourrie avec des pommes de terre et des eaux grasses; elle était alcaline, faisait effervescence avec les acides, et laissait déposer du carbonate de magnésie par l'ébullition. Le sulfate de magnésie n'occasionnait pas de précipité dans l'urine fraîche; mais après qu'on l'eut fait bouillir et filtrer, le même sel y faisait naître un dépôt de carbonate de magnésie.

156gr,48 d'urine ont donné, par l'eau de chaux, 0,504 de carbonate.

De 156gr,48 d'urine on a obtenu, par le chlorure de calcium, 0,250 de carbonate de chaux, c'est-à-dire moitié moins. On sait, en effet, qu'en versant dans la dissolution d'un bicarbonate alcalin un sel neutre de chaux, il se forme du sous-carbonate calcaire, en même temps qu'il se dégage une quantité d'acide carbonique égale à celle qui est précipitée avec la chaux. Négligeant les très-petites proportions de matières étrangères qui se trouvaient dans les deux pré-

---

(1) La méthode de M. Pelouze sera employée très-fréquemment dans les recherches chimico-physiologiques, pour constater la présence ou l'absence de l'acide lactique; je dois faire observer, à cette occasion, que pour tirer une conclusion certaine, il faut, avant tout, s'assurer de l'absence de sels ammoniacaux dans la liqueur soumise à l'épreuve.

Après l'addition du lait de chaux, la liqueur filtrée peut quelquefois ne renfermer qu'une quantité d'oxyde cuivrique tellement minime qu'il devient difficile de le reconnaître par les réactifs. Le moyen le plus certain et le plus simple est de plon[illegible] lame de fer dans la dissolution, après l'avoir rendue légèrement a[illegible]lfurique. Le sulfate de chaux qui se dépose dans cette circo[illegible] un obstacle, et au bout de quelques heures, pour pe[illegible], ce métal se fixe sur la lame de fer.

cipités, on a, dans 1 000 parties d'urine :

Par l'eau de chaux : acide carbonique...	1,41
Par le chlorure de calcium..................	0,70

Les données que je viens de présenter indiquent que, dans 1 000 parties d'un porc nourri avec des pommes de terre, il y a :

Urée	4,90
Bicarbonate de potasse....................	10,74
Carbonate de magnésie.....................	0,87
Carbonate de chaux........................	traces.
Sulfate de potasse........................	1,98
Phosphate de potasse......................	1,02
Chlorure de sodium........................	1,28
Lactate alcalin...........................	indéterminé.
Acide hippurique (1)......................	0,00
Silice....................................	0,07
Eau et matières organiques indéterminées....	979,14
	1000,00

§ II. — *Urine de vache.*

La vache mangeait du regain et des pommes de terre. Son urine, recueillie le matin, faisait une très-vive effervescence quand on y versait un acide, et aussitôt elle laissait déposer de nombreux cristaux d'acide hippurique. L'alcalinité de cette urine était des plus prononcées avec les réactifs, et cependant sa saveur était plutôt amère qu'alcaline. J'ai trouvé, pour sa densité prise à la température de 12°,2, 1,040.

L'urine de vache a offert plusieurs des propriétés qui ont été observées dans l'urine de porc, et qui tendent à y faire admettre la présence d'un bicarbonate alcalin ; la seule différence, c'est que ces propriétés sont bien plus tranchées

(1) Attribuant l'absence de l'acide hippurique au régime exclusif des pommes de terre, j'ai introduit dans la ration une forte proportion de trèfle vert ; malgré ce changement dans la nourriture du porc, l'urine évaporée au bain-marie, au vingtième de son volume primitif, n'a pas laissé déposer d'acide hippurique par la sursaturation à l'aide de l'acide chlorhydrique.

dans l'urine de vache, à cause de la plus forte proportion de principes solubles qu'elle contient. Ainsi, l'oxalate d'ammoniaque trouble lentement cette urine : une fois qu'elle a bouilli, elle n'est plus troublée par ce réactif ; or, pendant l'ébullition, il se dépose du carbonate de magnésie mêlé d'un peu de carbonate de chaux, et en même temps il se dégage de l'acide carbonique.

Quand on verse dans de l'urine fraîchement rendue une solution de chlorure de calcium, on remarque une effervescence très-sensible due à un dégagement de gaz acide carbonique. C'est précisément ce qui se passe quand on mêle une dissolution d'un sel neutre de chaux à un bicarbonate alcalin. L'urine fraîche de vache traitée par la potasse n'a pas donné de vapeurs ammoniacales.

Carbonate de magnésie et carbonate de chaux. — $119^{gr},15$ d'urine ont laissé déposer, par suite d'une ébullition prolongée, un précipité blanc qui, calciné au rouge naissant, a pesé 0,337 ; cette matière se composait de magnésie et de carbonate de chaux. De la chaux on a formé 0,064 de sulfate = 0,065 de carbonate ; la magnésie devient alors 0,273. 1 000 parties d'urine contenaient, par conséquent, 4,74 de carbonate de magnésie, et 0,55 de carbonate de chaux.

Acide carbonique uni aux alcalis. — $197^{gr},30$ d'urine, traités par l'eau de chaux, à l'abri de l'air, ont donné un précipité qui, bien lavé, séché et chauffé à la lampe à l'alcool, a pesé.................................. 4,081

Déduisant, pour le carbonate de chaux et la magnésie, des 197,3 d'urine.................... 0,558

Il reste, pour le carbonate de chaux dosant l'acide libre ou uni aux alcalis....................... 3,523

Dans $197^{gr},3$ d'urine on a versé du chlorure de calcium en excès, il y a eu dégagement d'acide carbonique ; on a fait bouillir, puis, après avoir étendu de beaucoup d'eau, on a

recueilli et lavé le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fût plus troublée par l'oxalate d'ammoniaque.

Le précipité chauffé à la lampe a pesé...........	2,170
Retranchant le carbonate et la magnésie accidentels.	0,558
Il reste pour le carbonate de chaux.......	1,607

Ainsi, par le dosage fait avec de l'eau de chaux, 1 000 parties d'urine contiendraient 7,80 d'acide carbonique; par le chlorure de calcium, 3,56.

Azote. — $3^{gr},105$ d'urine absorbés par de l'oxyde de cuivre ont produit $25^{cc},7$ d'azote; température, $19^{o},2$; baromètre à 0 degré, $747^{mm},55$.

Dans 1 000 parties d'urine il y avait, d'après cette analyse, 9,65 d'azote

Acide hippurique, urée. — 987 grammes d'urine, concentrés au bain-marie, ont fourni, par l'addition de l'acide chlorhydrique, $11^{gr},67$ d'acide hippurique très-peu coloré et desséché à 110 degrés. Les eaux de lavage renfermaient encore 1,25 de cet acide. Ainsi, 1 000 parties d'urine ont donné 13,1 d'acide hippurique, contenant 1,02 d'azote. En attribuant à l'urée l'excès d'azote (8,63) indiqué par l'analyse, on aurait dans 1 600 parties d'urine de vache 18,48 d'urée.

Sels alcalins, potasse. — $33^{gr},417$ d'urine, évaporés et incinérés dans un creuset de platine, ont laissé 1,190 de sels alcalins parfaitement blancs. Ces sels, changés en chlorure et calcinés de nouveau, ont abandonné, en se dissolvant, 0,05 de magnésie contenant une petite quantité de silice. Par le chlorure de platine, on a eu 3,491 de chlorure double représentant 0,683 de potasse; 20,44 pour 1 000 parties d'urine.

Acide phosphorique. — Le carbonate de chaux obtenu en versant du chlorure de calcium dans l'urine ne renfermait pas de phosphate calcaire.

Acide sulfurique. — En dosant cet acide dans $119^{gr},15$

d'urine, j'ai recueilli 0,573 de sulfate de baryte = 0,197 d'acide sulfurique ; pour 1 000 parties, 1,65.

Chlorure de sodium. — De 119gr,15 d'urine j'ai pu obtenir 0,443 de chlorure d'argent équivalant à 0,181 de sel marin ; pour 1 000 parties, 1,52.

Acide lactique. — En appliquant à l'eau mère, d'où l'on avait retiré l'acide hippurique, le mode d'essai indiqué par M. Pelouze, j'ai reconnu que l'urine de vache doit contenir une notable quantité d'acide lactique ; du moins la liqueur retenait de l'oxyde de cuivre après l'addition du lait de chaux.

En unissant à la potasse les acides dosés, on a, en rapportant toujours à 1 000 parties d'urine :

1,65 d'acide sulfurique exige : potasse	1,95
13,10 d'acide hippurique	3,41
7,80 d'acide carbonique pour former un bicarbonate	8,32
	13,68

Il reste, par conséquent, 6,76 de potasse, qui sont peut-être combinés à l'acide lactique ; il est possible cependant qu'il y ait dans l'urine des principes organiques qui ont échappé et qui sont susceptibles de s'unir à la potasse ; il est probable aussi que l'acide hippurique soit dosé trop bas. Quoi qu'il en soit, si l'on admet que l'alcali en excès constitue un lactate, il y aurait dans 1 000 parties d'urine 10gr,4 d'acide lactique ou 17,16 de lactate de potasse.

En résumé, on a dosé dans 1 000 parties d'urine de vache :

Urée	18,48
Hippurate de potasse	16,51
Lactate de potasse	17,16
Bicarbonate de potasse	16,12
Carbonate de magnésie	4,74
Carbonate de chaux	0,55
Sulfate de potasse	3,60
Chlorure de sodium	1,52
S[illegible]	traces.
[illegible]e	0,00
[illegible]terminées	921,32
	1000,00

§ III. — *Urine d'un cheval nourri avec du trèfle vert et de l'avoine.*

Cette urine était très-alcaline. L'urine de cheval laisse déposer, au moment même où elle est rendue, un sédiment calcaire très-abondant, et comme les derniers jets sont troubles, il est à présumer qu'une partie de ce sédiment se forme déjà dans la vessie.

Le dépôt calcaire a été recueilli et analysé séparément; l'urine qui le surnageait avait une couleur jaune extrêmement pâle; mais, au contact de l'air, elle passait promptement au brun foncé. J'ai trouvé, pour sa densité déterminée à la température de 22 degrés, 1,0373.

Carbonate de chaux et carbonate de magnésie. — 100 grammes d'urine ont laissé, après l'ébullition, une matière blanche qui, chauffée à la lampe, a pesé $0^{gr},59$.

Le dépôt qui s'était rassemblé au fond du vase dans lequel l'urine avait été reçue a été jeté sur un filtre et lavé à grande eau. Après avoir été chauffé à une chaleur qui n'atteignit pas le rouge, ce sédiment, qui provenait de 2600 grammes d'urine, a pesé $18^{gr},01$. Cette matière avait l'aspect et la ténuité de la farine; elle s'est dissoute avec effervescence dans l'acide chlorhydrique faible, sans laisser de résidu. De $1^{gr},87$, on a obtenu, au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, 2,14 de sulfate de chaux équivalant à 1,577 de carbonate; par différence on a, pour la magnésie renfermée dans 1,87 de matière, 0,293.

Dans 100 parties de sédiment calciné à une température suffisante pour chasser l'acide carbonique du carbonate de magnésie, il entre, d'après cette analyse :

Carbonate de chaux	84,33
Magnésie	15,67
	100,00

Le sédiment recueilli, et celui qu'on aurait obtenu si l'on eût fait bouillir les 2600 grammes d'urine, auraient

pesé, après une calcination convenable, 33^{gr},35, dans lesquels il y aurait eu 5,226 de magnésie équivalant à 10,82 de carbonate, et 28,124 de carbonate de chaux. Ainsi, dans 1 000 parties d'urine, il entrait 10,82 de carbonate de chaux et 4,16 de carbonate de magnésie.

Acide carbonique uni à l'alcali. — 200 grammes d'urine ont donné, par l'eau de chaux, un précipité qui, calciné à la lampe, a pesé 4^{gr},61.

200 grammes d'urine, traités par le chlorure de calcium avec les précautions déjà indiquées, ont donné un précipité du poids de 2^{gr},876.

Mais, comme 200 grammes d'urine laissent déposer, par l'ébullition, un précipité de carbonate de chaux et de magnésie, qui pèse 1,18, et que l'on doit retrancher des nombres obtenus ci-dessus, il reste alors, pour les précipités formés :

A. Par l'eau de chaux : carbonate de chaux.	3,43	Acide carboniq.	1,499
B. Par le chlorure : carbonate de chaux...	1,69	Acide carboniq.	0,739

Pour 1 000 parties d'urine :

D'après A : acide carbonique.............	7,50
D'après B : acide carbonique.............	3,70

Azote. — 2^{gr},007 d'urine, imbibés dans de l'oxyde de cuivre, ont produit 25^{cc},5 d'azote, à la température de 14°,5 ; baromètre à 0 degré, 744^{mm},63.

1 000 parties d'urine contiendraient, suivant cette détermination, 14,76 d'azote.

Acide hippurique, urée. — 1 037 grammes d'urine, concentrés par l'évaporation, et traités par l'acide chlorhydrique, ont donné 3^{gr},40 d'acide hippurique ; dans les eaux de lavage il pouvait y avoir encore ½ gramme d'acide ; car ces eaux, qui avaient séjourné sur l'acide pendant un jour, pesaient [illegible]es. Ainsi, 1 000 parties de l'urine examiné[illegible] 3,76 d'acide hippurique renfermant 0,[illegible]terait donc dans l'urine, en sup-

posant qu'elle ne contînt pas d'autres principes azotés que de l'acide hippurique et de l'urée, 0,01446 d'azote, qui appartiendrait à cette dernière substance. Il y aurait eu alors, dans 1 000 parties d'urine de cheval, 31,0 d'urée.

Sels alcalins, potasse. — $19^{gr},71$ d'urine ont laissé 0,524 de cendres alcalines, qu'on a transformées en chlorure. Après la dissolution il est resté un léger résidu, dans lequel on a trouvé 0,02 de silice. Les chlorures alcalins, avec lesquels se trouvait une très-petite quantité de sulfate de potasse, pesaient 0,542; on a produit 1,38 de chlorure double, répondant à 0,428 de chlorure de potassium, = 0,271 de potasse; pour 1 000 parties d'urine, 13,75.

Acide phosphorique. — Le précipité, par le chlorure de calcium, ne renfermait pas de phosphate.

Chlorure de sodium. — De 50 grammes d'urine j'ai formé 0,037 de chlorure d'argent, équivalant à 0,015 de sel marin; pour 1 000 parties, 0,74.

Soude. — La faible proportion de chlorure de sodium trouvée dans cette urine m'a fait rechercher la soude; recherche que j'ai négligée dans les analyses précédentes. Les chlorures provenant de l'action de l'acide chlorohydrique sur la cendre alcaline pesaient $0^{gr},542$. Le chlorure de potassium, le sulfate de potasse et le chlorure de sodium déjà dosé qui s'y trouvaient mélangés, devaient peser 0,453. Il reste, par conséquent, 0,089 pour le chlorure de sodium dosant 0,047 de soude; pour 1 000 parties d'urine, 2,44.

Acide lactique. — Le mode d'essai de M. Pelouze indiquerait la présence de cet acide dans l'urine de cheval.

Les acides dosés demandent, pour constituer des sels de potasse :

0,54 d'acide sulfurique : potasse...........	0,64
3,76 d'acide hippurique : potasse...........	0,98
7,50 d'acide carbonique, pour bicarbonate...	8,00
	9,62

Il resterait ainsi $4^{gr},13$ de potasse et 2,44 de soude, qui

très-probablement sont unis à l'acide lactique; du moins, comme je n'ai pas rencontré d'acide acétique dans l'urine fraîche de cheval, et que la présence de l'acide lactique ne saurait y être douteuse, si l'on accorde une entière confiance au procédé de M. Pelouze, je supposerai que les alcalis excédants forment des lactates. On aurait alors, pour 1 000 parties d'urine, 11,28 de lactate de potasse, et 8,81 de lactate de soude.

Je trouve ainsi que, dans 1 000 parties d'urine de cheval, il y a :

Urée	31,00
Hippurate de potasse	4,74
Lactate de potasse	11,28
Lactate de soude	8,81
Bicarbonate de potasse	15,50
Carbonate de chaux	10,82
Carbonate de magnésie	4,16
Sulfate de potasse	1,18
Chlorure de sodium	0,74
Silice	1,01
Phosphates	0,00
Eau et matières indéterminées	910,76
	1000,00

§ IV. — *Urine d'une vache nourrie avec du trèfle vert.*

Les détails dans lesquels je suis entré me paraissent prouver suffisamment que, dans l'urine des herbivores, l'acide carbonique constitue, avec l'alcali, un bicarbonate; j'ai désiré, néanmoins, apporter encore une nouvelle preuve.

L'urine que j'ai examinée venait d'être rendue par une vache qui consommait du trèfle en fleur; cette urine était d'une limpidité parfaite, et à peine colorée en jaune à l'instant de l'émission. A la température de 16 degrés, elle a pesé, spécifiquement, 1,0268; ses propriétés alcalines étaient très-prononcées; l'acide chlorhydrique y produisait une f[illegible]ervescence, et après quelques instants, il apparaiss[illegible]x d'acide hippurique, mais en bien moins gr[illegible]'il ne s'en était déposé dans l'urine

de la vache nourrie avec du foin et des pommes de terre.

308 grammes de cette urine, traités par l'eau de chaux, ont formé un précipité qui, après calcination au-dessous du rouge, a pesé 2,60.

308 grammes de la même urine ont été introduits dans un ballon d'une capacité de 2 litres. Du col du ballon partait un tube qui se rendait dans un grand flacon à goulot étroit, rempli d'eau de chaux. On a chauffé le ballon; à mesure que la température s'élevait, on voyait se former et s'étendre à la surface de l'urine une pellicule irisée de carbonate terreux; il se dégageait quelques bulles de gaz, et c'est à partir de cette époque qu'on aperçut un trouble sensible dans l'eau du flacon. Ce trouble augmenta de plus en plus; mais c'est au moment qui précéda l'entrée en ébullition, qu'il y eut un dégagement tumultueux d'acide carbonique. Le gaz continua à passer encore pendant longtemps; on ôta le feu quand on jugea qu'il ne passait plus que de la vapeur d'eau. L'urine, qui était limpide lorsqu'elle fut mise dans le ballon, est devenue laiteuse par suite de l'ébullition, à cause des carbonates terreux qu'elle tenait en suspension. Le carbonate formé par le courant de gaz acide carbonique qui se rendait dans l'eau de chaux, a pesé 1,29.

Cette expérience n'avait pas pour objet un dosage exact; mais elle fait voir clairement que l'acide carbonique, dégagé de l'urine par l'ébullition, est à très-peu près la moitié de l'acide dosé directement et en totalité. L'urine de vache s'est donc comportée, dans cette circonstance, comme l'eût fait la dissolution d'un bicarbonate.

La propriété que possède l'urine de vache de perdre sa limpidité par l'ébullition ou par une exposition prolongée à l'air, en laissant déposer, dans les deux cas, des carbonates terreux, indique que cette urine doit contenir de l'acide carbonique libre. Je tenais à constater ce fait, et j'y suis parvenu de la manière suivante :

J'ai mis dans un flacon tubulé de l'urine de vache; le tube du flacon plongeait dans un vase contenant de l'eau de baryte non saturée. L'urine était recouverte, dans une expérience, d'une couche d'huile de 2 centimètres d'épaisseur, pour s'opposer à la formation des écumes; j'ai trouvé ensuite que cette précaution est inutile. L'appareil a été placé sous la cloche d'une machine pneumatique; à mesure que la pression diminuait sous la cloche, on voyait des bulles de gaz sortir de l'urine; il ne s'est pas élevé d'écume, et bientôt l'eau de baryte a été fortement troublée. Pendant longtemps, cependant, l'urine a conservé sa transparence, et ce n'a été qu'après avoir passé quelques heures dans le vide, qu'elle a commencé à se troubler.

La présence de l'acide carbonique libre dans l'urine des herbivores implique nécessairement celle des bicarbonates alcalins; car il ne saurait exister à la fois, dans le même liquide, de l'acide carbonique en liberté et du sous-carbonate de potasse ou de soude.

Écume qui se forme pendant l'ébullition de l'urine des herbivores. — Je n'ai point rencontré, dans cette urine, la matière albumineuse, coagulable, qui a été signalée par divers chimistes. Il est vrai qu'en chauffant l'urine dans une bassine, on voit se former, un peu avant l'ébullition, une écume quelquefois abondante, et assez cohérente pour qu'on puisse l'enlever avec une écumoire; mais cette écume, lavée à l'eau froide, ne contient qu'une trace insignifiante de matière organique; elle m'a paru entièrement formée de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie.

Matière colorante. — J'ai insisté, à plusieurs reprises, sur la faible coloration de l'urine fraîche. En effet, toutes ces urines, d'un jaune extrêmement pâle quand elles viennent d'être émises, se foncent en couleur par leur exposition à l'air. [illegible] là, à n'en pas douter, une véritable oxydation. Si [illegible] par exemple, quelques gouttes d'urine fr[illegible] sur une assiette de porcelaine,

les gouttes semblent incolores ; mais en peu de temps, il suffit d'une demi-heure, elles prennent une teinte lie de vin très-prononcée.

Quand on remplit avec de l'urine de vache, à peine colorée, un vase de verre étroit et profond, on voit, en quelques jours, la coloration se propager graduellement depuis la surface jusqu'au fond du liquide.

Dans un flacon hermétiquement fermé et plein d'urine, la coloration n'a plus lieu.

Huile rousse. — Plusieurs auteurs ont signalé, dans l'urine de la plupart des animaux herbivores, une huile rousse, à laquelle seraient dues la couleur et l'odeur de cette urine. Je viens de montrer que l'urine fraîche ne contient pas de matière colorante rouge, et que cette matière est un produit d'oxydation. Quant à l'huile elle-même, j'ai fait de vains efforts pour l'obtenir. On prétend que cette huile peut être obtenue par voie de distillation. J'ai distillé, dans une seule opération, 100 litres d'urine de cheval, et je n'ai pas vu passer une trace d'huile ; l'eau condensée était incolore et limpide ; elle avait l'odeur particulière à l'urine de cheval.

Dans une autre occasion, j'ai concentré 50 litres d'urine de vache, et, après en avoir séparé l'acide hippurique par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique, j'ai distillé, en me servant d'une grande cornue de verre ; la distillation a été poussée jusqu'à ce que les sels commençassent à se déposer. L'eau recueillie avait au plus haut degré l'odeur propre à l'urine des herbivores. La présence de l'acide chlorhydrique dans les produits de la distillation a fait naître quelques difficultés pour la purification du principe odorant ; mais, d'après quelques essais encore trop imparfaits, je soupçonne que la matière odorante est un acide volatil. Enfin, la substance colorante de l'extrait d'urine ne se dissout pas dans l'éther ; ce qui arriverait probablement si l'huile rousse avait quelque connexion avec les huiles

fixes ou les huiles volatiles. La seule manière d'obtenir quelque chose qui ressemble à l'huile rousse consiste à distiller l'extrait d'urine jusqu'à siccité; mais il est possible que, par ce moyen, il passe un produit pyrogéné analogue, sinon identique avec la matière huileuse qui se produit quand on décompose les hippurates alcalins par le feu.

NOTE

Sur l'influence des basses températures sur l'élasticité des métaux;

Par M. G. WERTHEIM.

Dans un premier Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences, j'ai étudié l'élasticité des métaux aux températures de 15, de 100 et de 200 degrés; il me restait à compléter ces recherches par l'examen de l'élasticité à basse température.

On n'avait jusqu'ici aucune donnée positive sur cette question, que je sache. Il paraît bien résulter de la pratique journalière que le fer devient plus cassant par l'action du froid; ainsi dans les pays du Nord, on croit que les essieux se brisent en hiver plutôt qu'en été. — Les marins ont remarqué que les chaînes cassent plus souvent quand elles ont séjourné pendant quelque temps dans la glace, etc. Mais de pareilles expériences ne donnent pas de certitude; en outre, ce ne sont pas les modifications de la cohésion, mais celles du coefficient d'élasticité, qu'il nous importe surtout de connaître.

Le présent travail contient les résultats des expériences à basse température que j'ai faites par une méthode analogue à celle [illegible]ée aux températures élevées.

Un cylin[illegible] 3 centimètres de hauteur et de 8 centimètr[illegible] mastiqué, d'un côté, dans une

rainure contenue dans une planche de bois. Cette planche est fixée sur un solide support en fer, qui est vissé dans la poutre servant à soutenir tout l'appareil à extension : ainsi le verre cylindrique est placé perpendiculairement entre l'étau supérieur, scellé dans le mur et entre la caisse à poids, que j'ai décrits dans mon premier Mémoire. Il est traversé dans toute sa longueur par une étroite coulisse en fer-blanc ouverte en haut et en bas et qui passe par la planche.

Le fil qui doit être soumis au refroidissement, fixé par le haut dans l'étau, et chargé de poids par le bas passe par cette coulisse ; on trace sur lui les deux points de repère dont on veut mesurer la distance avec le cathétomètre, l'un immédiatement au-dessus de son entrée dans la coulisse, l'autre à sa sortie; de cette manière les parties non refroidies du fil ne peuvent en rien influer sur le résultat des mesures.

Le mélange réfrigérant est compris dans l'espace contenu entre la coulisse et le cylindre; je me suis servi pour ces expériences d'un mélange de 2 parties de glace et de 1 partie d'acide sulfurique étendu d'avance d'une moitié d'eau. L'acide fut d'abord refroidi séparément jusqu'à 3 ou 4 degrés au-dessous de zéro, puis mêlé dans le verre cylindrique avec la glace grossièrement pilée. On obtient ainsi des températures —15 degrés jusqu'à —20 degrés, qui restent à peu près constantes, pendant plus d'une heure. Un thermomètre est placé dans le mélange même et on l'observe avec facilité en enlevant de temps en temps la croûte de glace qui recouvre bientôt tout le cylindre ; on a eu soin d'agiter fréquemment le mélange et d'ajouter de nouveau de la glace et de l'acide dès que la température commençait à s'élever.

Avec cette disposition la partie du fil contenue dans la coulisse prend sensiblement la température moyenne du mélange; on verra, du reste, que le coefficient d'élasticité ne varie que très-lentement avec la température : les résultats resteraient donc absolument les mêmes, quand même il y

8.

aurait une petite différence entre la température du mélange et celle du fil.

Quoique j'eusse déjà déterminé les coefficients d'élasticité des métaux à la température ordinaire, j'ai été obligé pourtant de les prendre de nouveau avec les mêmes fils et avec les mêmes poids qu'aux températures basses; car autrement on trouve déjà à une même température, des différences du même ordre de grandeur que celles qui existent entre les coefficients d'élasticité à la température ordinaire et à la température de — 15 degrés.

Le plomb, l'étain et le zinc ne pouvaient pas être compris dans ces expériences, parce qu'ils s'effilent trop vite pour qu'on puisse prendre des mesures exactes. Les fils de fer et d'acier n'étant pas les mêmes sur lesquels j'ai opéré précédemment, j'ai de plus déterminé leur élasticité à 100 degrés pour avoir des résultats comparables. Avant de prendre aucune mesure, chaque fil fut chargé d'un poids suffisant pour le redresser tout à fait.

Voici maintenant les résultats de ces expériences.

NOM du métal.	DENSITÉ à 10 degr.	DIAMÈT. du fil en millim.	CHARGE par millim. cubes en kilog.	TEMPÉRATURE.	LONGUEUR en millim.	LONGUEUR sous la charge primit.	ALLONGEMENT par mètre en millim.	COEFFICIENT d'élasticité.	MOYENNE
Or.........	18,889	0,187	12	+ 10°	793,45	792,34	1,401	8566	
	"	"	"	"	793,48	792,36	1,413	8489	8603
	"	"	"	"	796,31	795,23	1,358	8836	
	"	"	"	"	796,44	795,32	1,408	8521	
	"	"	"	— 15	821,01	819,97	1,268	9461	
	"	"	"	"	831,55	830,49	1,276	9402	9351
	"	"	16	— 13	832,71	831,28	1,741	9189	
Argent.....	10,458	0,676	14,5	+ 10	733,93	732,49	1,966	7376	
	"	"	"	"	733,98	732,55	1,952	7428	7411
	"	"	"	"	729,31	727,89	1,951	7429	
	"	"	15	— 16	740,75	739,26	2,015	7443	
	"	"	"	—14,5	736,65	735,18	1,999	7502	
	"	"	"	13	794,57	793,11	1,841	8147	7800
	"	"	17	"	753,85	752,18	2,220	7657	
	"	"	16,5	"	786,71	785,14	1,999	8251	
Palladium..	10,661	0,294	12	+ 9	860,20	859,15	1,222	9819	
	"	"	15	"	860,58	859,34	1,443	10395	10289
	"	"	"	"	860,61	859,40	1,408	10654	
	"	"	15	— 12	832,05	830,81	1,492	10050	
	"	"	"	"	826,95	825,83	1,356	11060	10659
	"	"	"	— 11	827,98	826,84	1,380	10866	
Platine.....	20,513	0,647	15	+ 8	746,51	745,79	0,965	15537	
	"	"	"	"	746,51	745,79	0,965	15537	15647
	"	"	10	"	746,26	745,79	0,630	15867	
	"	"	15	— 17	749,87	749,17	0,934	16053	
	"	"	"	— 13	735,24	734,57	0,912	16446	16224
	"	"	"	"	735,23	734,57	0,898	16695	
	"	"	20	— 12	739,04	738,10	1,274	15704	
Cuivre.	8,906	1,740	20	+ 10	808,44	807,17	1,573	12711	
	"	"	35	"	808,44	806,06	2,953	11854	12200
	"	"	15	"	802,44	801,44	1,246	12036	
	"	"	15	—8,9	807,02	806,14	1,090	13756	
	"	"	12,7	— 20	830,02	829,23	0,953	13330	
	"	"	8,3	"	829,77	829,23	0,652	12721	13052
	"	"	15	— 13	829,63	828,65	1,184	12667	
	"	"	"	"	802,25	801,31	1,173	12787	

NOM du métal.	DENSITÉ à 12°,5.	DIAMÈT. du fil en millim.	CHARGE par millim. cubes en kilog.	TEMPÉ-RATURE.	LON-GUEUR en millim.	LON-GUEUR sous la charge primit.	ALLONGE-MENT par mètr. en millim.	COEFFI-CIENT d'élasti-cité.	MOYENNE
Fer........	7,553	0,814	30	+100°	872,74	871,53	1,388	21610	
"	"	"	"	"	872,81	871,53	1,469	20427	
"	"	"	"	"	839,09	837,84	1,492	20107	19995
"	"	"	"	"	839,18	837,81	1,635	18346	
"	"	"	"	"	839,05	837,76	1,540	19484	
"	"	"	"	+ 10	866,62	865,21	1,630	18409	
"	"	"	"	"	838,43	837,09	1,601	18740	
"	"	"	"	"	838,42	837,03	1,661	18066	
"	"	"	40	"	877,03	875,16	2,137	18720	18613
"	"	"	"	"	876,99	875,16	2,091	19129	
"	"	"	30	— 10	827,48	826,06	1,719	17452	
"	"	"	40	— 10	827,97	826,15	2,203	18156	
"	"	"	30	— 14	825,67	824,20	1,784	16820	17743
"	"	"	40	"	826,15	824,20	2,366	16910	
"	"	"	30	— 10	846,77	845,39	1,632	18378	
Acier......	7,420	0,604	22,5	+100	829,46	828,43	1,243	18096	
"	"	"	"	"	803,44	802,44	1,246	18055	18977
"	"	"	"	"	858,94	856,98	1,120	20085	
"	"	"	"	"	858,85	856,87	1,144	19673	
"	"	"	25,0	+ 10	840,46	839,33	1,346	18569	
"	"	"	22,5	"	857,46	856,36	1,285	17517	18045
"	"	"	35	"	841,11	839,25	2,216	18050	
"	"	"	32,5	— 11	839,04	837,71	1,839	17674	
"	"	"	35	"	839,42	838,11	2,042	17140	17690
"	"	"	22,5	— 10	839,13	837,71	1,217	18487	
"	"	"	"	"	839,19	838,11	1,289	17461	
Laiton.....	8,427	0,426	10	+ 9	849,68	848,70	1,155	8660	
"	"	"	25	+ 12	817,41	815,25	2,650	9433	9005
"	"	"	15	"	816,31	814,94	1,681	8923	
"	"	"	21	— 10	797,54	795,92	2,035	10317	
"	"	"	"	"	803,57	801,72	2,307	9101	
"	"	"	20	— 6	797,92	796,15	2,223	8996	9782
"	"	"	10	— 12	796,66	795,88	0,980	10204	
"	"	"	15	"	797,12	795,96	0,457	10292	

Les moyens résultats de toutes les expériences que j'ai faites jusqu'ici à différentes températures à l'aide de la méthode d'allongement se trouvent résumés dans le tableau suivant :

Tableau des coefficients d'élasticité à différentes températures.

NOM DU MÉTAL.	COEFFICIENT D'ÉLASTICITÉ A LA TEMPÉRATURE DE				
	— 17 jusqu'à — 10°.	10°.	15 — 20°.	100°.	200°.
Or écroui	9351	8603	"	"	"
recuit	"	"	5585	5408	5482
Argent écroui	7800	7411	"	"	"
recuit	"	"	7140	7274	6374
Palladium écroui	10659	10289	"	"	"
Platine écroui	16224	15647	"	"	"
recuit	"	"	15518	14178	12964
Cuivre écroui	13052	12200	"	"	"
recuit	"	"	10519	9827	7862
Fil de fer ordinaire écroui	17743	18613	"	19995	"
Fer du Berri recuit	"	"	20794	21877	17700
Fil d'acier ordin. recuit au bleu.	17690	18045	"	18977	"
Fil d'acier anglais recuit	"	"	17278	21292	19278
Acier fondu recuit	"	"	19561	19014	17926
Laiton de Berlin écroui	9782	9005	"	"	"

Ce tableau fait voir que les coefficients d'élasticité des métaux décroissent d'une manière continue quand la température s'élève depuis —15 jusqu'à 200 degrés. Toutefois le fer et l'acier font exception ; leur élasticité augmente depuis —15 jusqu'à 100 degrés, mais a 200 degrés elle est non-seulement plus petite qu'à 100 degrés, mais quelquefois même plus petite qu'à la température ordinaire. Donc, si l'on prend les températures pour abscisses, et les coefficients d'élasticité correspondants pour ordonnées, les courbes qui représentent la marche de l'élasticité du fer et de l'acier en

fonction de la température, doivent avoir un point d'inflexion entre 100 et 200 degrés.

Je ferai encore remarquer que l'action du froid ne paraît pas toujours être passagère ; mais l'augmentation de densité, et par conséquent d'élasticité, semble persister encore en partie, après que le métal est revenu à sa température primitive. C'est, du moins, ce qui paraît résulter de quelques expériences que j'ai faites. Un fil de cuivre de la densité 8,902 à 7 degrés fut étiré à la température ordinaire : après avoir passé par quatre trous de la filière, il avait la densité 8,906 ; mais, lorsque l'étirage se fit dans un mélange réfrigérant, de sorte que la filière et le fil furent constamment maintenus à température de — 15 degrés, le fil, après avoir passé par le même nombre de trous, avait la densité 8,925 à 7 degrés. Le simple refroidissement à — 20 degrés fit monter la densité de 8,906 à 8,927. J'ai observé la même chose sur le platine ; il paraît donc que les basses températures produisent un effet permanent analogue au recuit, mais en sens opposé : pourtant, il faudrait opérer à des températures beaucoup plus basses avant de pouvoir énoncer ce fait d'une manière positive et générale.

SUR LA PRÉPARATION

D'un jaune fusible à mêler pour la peinture sur porcelaine ;

Par M. SALVETAT.

La peinture sur porcelaine diffère essentiellement de la peinture à l'huile par ses moyens et par ses méthodes. Au talent de composition et d'exécution, l'artiste doit joindre une longue expérience, une connaissance profonde des modifications que la cuisson nécessaire pour fixer son œuvre peut amener dans la nuance de quelques couleurs, surtout dans celle des [illegible] r.

L'harmoni [illegible] tion importante qu'un long *exercice* de le [illegible] aire acquérir à Mme Jaquotot

et à MM. Béranger, Georget, Robert, etc.; mais même les plus belles de leurs premières productions manquent de ce glacé uniforme qui séduit dans les travaux plus récents qu'ils exécutèrent aidés des ressources du jaune fusible dont je vais parler.

La difficulté d'arriver à satisfaire à la première de ces conditions résulte des réactions qu'exercent les uns sur les autres, à la température où la peinture se fixe, les différents éléments qui entrent dans la composition des couleurs, réactions qui se manifestent par des changements peu sensibles, il est vrai, pour des yeux peu exercés, mais trop réels pour échapper au véritable artiste. Le peintre qui possède son art connaît les couleurs qui peuvent se mélanger. Du reste il est possible que la chimie parvienne un jour à augmenter encore le nombre des principes simples ou composés, assez réfractaires pour conserver, même dans les mélanges, le ton qu'ils ont avant la cuisson.

Quant à la condition d'un glacé bien uniforme, la composition des couleurs vitrifiables semble y mettre obstacle, au moins pour les couvertes composées de pegmatite pure.

Je dis pour les couvertes composées de pegmatite seulement; car les porcelaines de Berlin, sur lesquelles les couleurs glacent si uniformément, ont une couverte particulière, fort différente de celle de Sèvres.

Le glacé d'une couleur dépend en grande partie de la proportion de l'oxyde relativement à celle du fondant avec lequel il est mêlé. Quand il y a assez de fondant pour que la couleur glace dans les parties minces, les parties où l'on emploie la couleur épaisse peuvent se détacher par écailles; s'il n'y a de fondant que ce qu'il en faut pour que la couleur n'écaille plus à une certaine épaisseur, les minces restent mats et secs. Il est ensuite certains oxydes qui, comme ceux de fer, disparaissent quand ils sont mêlés à une certaine quantité de fondant.

J'espère que l'on me pardonnera d'être entré dans ces détails, mais j'ai cru devoir les exposer, pour faire

ressortir l'avantage de la couleur dont je lui présente la composition, et pour faire apprécier les services qu'elle a dû rendre à l'art de la peinture vitrifiable, lorsqu'elle parut avec toutes les qualités qui en font l'une des plus importantes et des plus difficiles à obtenir.

En effet, cette couleur, connue à Sèvres sous le n° 47, *jaune pour les chairs*, doit être assez fusible pour augmenter la fusibilité de celles qui ne brillent bien qu'à une certaine épaisseur ; elle doit se mélanger avec elles en leur donnant du corps et en les atténuant sans les modifier autrement que par le ton qu'elle porte elle-même ; elle doit enfin être le plus pâle possible.

C'est à la Manufacture royale de porcelaine de Sèvres, à cette grande école des arts céramiques, que M. F. Robert, très-habile peintre paysagiste, la fit pour la première fois vers 1816. En 1821, elle fut portée au nombre des couleurs composant l'assortiment de Sèvres et demandée au chimiste. Ce ne fut que plus tard que les fabricants de Paris parvinrent à l'imiter en créant leur *jaune d'ivoire*. Depuis 1823, MM. P. et L. Robert, successivement chefs de l'atelier de peinture sur verre, en approvisionnèrent la manufacture concurremment avec M. Bunel, chimiste de cet établissement. Mais les procédés qu'ils ont employés sont restés secrets jusqu'au moment où M. Brongniart publia son important *Traité des arts céramiques*.

Je dois à l'obligeance de M. F. Robert d'avoir pu faire connaître l'analyse et la synthèse de cette couleur. Un échantillon de celui qu'il fit en 1821, et dont il a eu la bonté de me remettre une quantité suffisante, m'a donné la composition suivante :

	I.	II.	Calculé.
Silice	19,23	19,40	19,29
Protoxyde de plomb	57,64	57,80	57,88
Soude	3,08	"	2,98
Acide borique	7,09	"	6,66
Perox[illegible]r	6,12	"	6,03
Oxy[illegible]	2,99	"	3,00
Aci[illegible]	3,41	"	3,63
Pot[illegible]	0,44	"	0,51
	100,00		99,98

L'acide borique a été dosé par différence. Il est probable que l'antimoine est à l'état d'acide antimonieux ; le fer est à l'état de peroxyde.

En considérant la silice, l'oxyde de plomb, l'acide borique et la soude comme constituant le fondant, j'ai établi la synthèse qui suit (1) ; c'est elle qui m'a donné la base de la composition calculée qui s'accorde assez bien avec les résultats de l'analyse.

Fondant dit aux gris........	84
Carbonate de zinc hydraté...	4
Hydrate d'oxyde de fer......	8
Antimoniate acide de potasse.	4
	100

Le fondant se compose de :

Sable d'Étampes...........	22
Borax fondu...............	11
Minium....................	66
	99

On obtient, d'après de nouveaux essais que je viens de faire, une couleur préférable sous tous les rapports en prenant :

Fondant dit aux gris...........	88,02	100,00.
Fleurs de zinc..................	3,52	
Hydrate d'oxyde de fer...........	7,04	
Antimoniate acide de potasse....	1,42	

Ces matières sont bien triturées, puis fondues deux fois à un feu assez vif ; le produit de la fusion est une masse qu'on coule sur une pelle de fer ; il a, en morceaux, l'aspect du verre à bouteille ; trituré, il devient jaune pâle.

Je prépare moi-même la fleur de zinc, en calcinant du zinc du commerce. Les dernières parties de la calcination, qui renferment un peu d'oxyde de fer et sont légèrement jaunâtres, peuvent fort bien servir.

L'antimoniate provient de la déflagration de l'antimoine métallique avec 3 parties de nitre : c'est l'antimoniate acide de potasse de M. Berzélius. Il est bien lavé à l'eau froide.

L'hydrate de peroxyde de fer provient de la décomposition, par une grande quantité d'eau aérée, du sulfate de protoxyde de fer : il se dépose après un temps assez long une

(1) *Traité des arts céramiques*, tome II, page 570. C'est par erreur d'impression que les doses d'oxyde de fer et d'antimoniate de potasse ont été interverties.

poudre brun-jaune qui contient de 27 à 28 pour 100 d'eau, quand elle a été préparée avec de la couperose du commerce précipitée par de l'eau de fontaine; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique, et précipite en brun par l'ammoniaque; le chlorure de barium ne fait naître aucun dépôt dans la dissolution. Ce ne peut être un sous-sulfate.

J'ai obtenu avec du sulfate pur, décomposé par de l'eau distillée, un hydrate parfaitement pur, composé de

	I.	II.	III.		Calculé.
Eau	25,30	25,16	25,34	3 Eau	25,24
Peroxyde de fer	74,70	74,84	74,66	1 Peroxyde de fer	74,76
	100,00	100,00	100,00		100,00

J'ai pris pour faire ce calcul, pour l'équivalent de l'hydrogène, le nombre 12,5 fixé par les belles recherches de M. Dumas sur la composition de l'eau, et pour celui du fer le nombre 350 résultant des dernières expériences de MM. L. Svanberg et Norlin, confirmées récemment par M. Berzélius.

Cette composition correspond à la formule chimique $Fe^2O^3 + 3H^2O$. Cet hydrate renferme donc $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau de plus que l'hydrate naturel $2Fe^2O^3 + 3H^2O$, et 1 équivalent de plus que l'ocre d'Artana $Fe^2O^3 + 2H^2O$. Il est identique à celui que M. Soubeiran a obtenu en précipitant par les cabonates alcalins les sels de protoxyde de fer, et laissant au contact de l'air le précipité obtenu; mais il est plus pur. On sait que l'hydrate de M. Soubeiran renferme toujours un peu du précipitant.

C'est en cherchant à apprécier le rôle de chacun des éléments qui entrent dans la composition du jaune, que je suis parvenu à améliorer sensiblement sa préparation.

L'oxyde d'antimoine n'a d'autre but que de rendre à la couleur une certaine opacité qui lui donne un peu de corps; il tend aussi à corriger le ton rouge brique que prend souvent au feu un mélange de fondant d'oxyde de fer et d'oxyde de zinc. La présence de l'oxyde d'antimoine peut donc n'être pas indispensable, et l'expérience le prouve, pour un jaune simplement fusible.

L'oxyde de zinc qu'on ajoute à l'oxyde de fer hydraté forme probablement avec lui un ferrate de zinc; toujours est-il qu'ils donnent un ton brun-jaune quand ils sont en présence : c'est ce ton, affaibli et rendu ivoire par le mélange du silicate double de peroxyde de fer et de plomb, que les peintres de figures préfèrent au ton soufré de cette dernière combinaison.

C'est à l'oxyde de fer que le jaune pour les chairs doit sa qualité précieuse de pouvoir faire glacer les rouges sans les détruire. Cet oxyde jouit de la propriété remarquable de former, avec le silicate de plomb, des silicates doubles de peroxyde de fer et de plomb, qui sont ou incolores ou légèrement colorés en jaune clair. Ces silicates doubles une fois formés, on peut ajouter au fondant plombeux une très-minime proportion d'oxyde de fer orangé, rouge, carminé, laqueux ou violet, pour que cette coloration persiste. Il doit donc y avoir avantage à saturer ce jaune d'oxyde de fer, dans l'état d'oxyde facilement attaquable et soluble dans l'acide silicique. L'état le plus convenable paraît être celui d'hydrate non calciné. On sait que par la calcination l'oxyde de fer devient difficilement attaquable par les acides.

L'explication que je viens de donner peut paraître en désaccord avec la théorie que MM. Al. Brongniart et Dumas ont donnée sur les couleurs vitrifiables, et qui n'admet qu'un mélange intime entre le fondant et le principe coloré; mais, en examinant les choses comme elles se passent, on y trouve une confirmation de cette théorie.

Dans les couleurs rouges empruntées au fer, l'oxyde se partage en deux parties :

L'une qui forme avec le silicate de plomb un silicate plus basique de plomb et de fer saturé d'oxyde de fer à la température de la fusion; ce n'est pas le principe colorant : cette combinaison est incolore ou jaune, suivant la proportion de fer qu'elle renferme;

L'autre reste à l'état d'oxyde : c'est elle qui donne le ton

que la couleur conserve après la cuisson, et qui dépend de la nuance que l'oxyde avait isolément. On obtient ainsi toutes les couleurs de fer, depuis le rouge orangé jusqu'au violet très-foncé, tons qu'il est possible de donner à l'oxyde pur en calcinant lentement, à une température de plus en plus élevée, l'oxyde de fer provenant de la décomposition, par le feu, du sulfate de protoxyde.

J'ai pu facilement vérifier par l'expérience ce partage de l'oxyde de fer, en faisant fondre dans la moufle où se cuisent les peintures, une certaine quantité de rouge tout préparé pour peindre. J'ai trituré le résultat de cette fusion, et un traitement par l'acide nitrique a séparé une poudre rouge composée d'oxyde de fer presque pur, d'une partie soluble, dans laquelle les réactifs m'ont fait reconnaître la présence de la silice, du plomb, du borate de soude, et d'une quantité notable d'oxyde de fer. L'oxyde de fer, avant la fusion avec le fondant, n'avait pas sensiblement perdu de son poids sous l'influence du même traitement acide.

Telles sont les considérations sur lesquelles j'ai cru devoir attirer l'attention des chimistes.

Elles permettent d'expliquer les différences que présentent, sous le rapport de l'inaltérabilité par le fait des acides, certaines couleurs composées des mêmes proportions du même fondant et d'oxydes également résistants quand ils sont isolés. Quand une portion de l'oxyde se dissout dans le fondant, il le rend plus difficilement attaquable; aussi les couleurs de fer sont-elles assez solides.

Elles font connaître une couleur qui sert, pour ainsi dire, de base à la peinture d'art, et dont je dois recommander l'usage, au lieu de fondant, dans toutes les couleurs fusibles destinées à en faire glacer d'autres qui ne brillent bien que sous une certaine épaisseur. Je rappellerai que toutes les pe[illegible]possède la manufacture de Sèvres, faites avant [illegible]ût cette couleur, sont ternes et *sèches dans* [illegible]es les chairs. C'est pour remé-

dier à ce défaut que M. F. Robert a tenté des recherches dont il comprenait toute la nécessité.

Elles confirment enfin la théorie de MM. Brongniart et Dumas, qui n'admettent pas de combinaison entre les éléments colorants et les matières fusibles qui doivent les faire adhérer à la porcelaine.

Je joins à cette Note cinq petites plaques appartenant aux collections de la Manufacture royale de Sèvres.

L'une, n° 47, jaune pour les chairs Salvetat, n° 1, 15 novembre 1844, présente la couleur avec toutes ses qualités de ton, de glacé et de mélange; elle a été faite d'après la recette que j'ai donnée plus haut. On l'a mélangée avec différentes couleurs, à deux feux, pour en connaître la valeur et juger si elle ne détruit pas les autres tons.

Le n° 47, n° 1, 19 décembre 1844, est le jaune de mauvaise qualité manquant de fusibilité.

Le n° 47, n° 1, 8 février, est plus fusible que celui du 19 décembre; mais il ne se mêle pas avec les rouges n° 58 sans les détruire. On voit comment le peintre, en se servant de cette couleur, s'exposerait à perdre tout son travail.

Toutes ces plaques ont été faites dans les mêmes conditions d'emploi, d'épaisseur et de proportions dans les mélanges.

J'ai enfin réuni à ces plaques :

1°. Un essai de rouge de chair, n° 62;

2°. Un essai de rouge violâtre, n° 66, pour faire apprécier la différence du glacé de ces deux nuances employées isolément dans le mince et employées comparativement avec une addition de jaune n° 47.

Sous ce point de vue, ces cinq échantillons me paraissent intéressants.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	755,17	+16,3		754,56	+18,5		753,83	+19,6		754,18	+17,6		+20,0	+15,4	Couvert....	S. S. O.
2	755,62	+19,9		755,58	+22,1		754,18	+23,8		751,90	+22,3		+24,6	+15,2	Très-nuageux.........	S. S. O.
3	751,94	+24,3		752,13	+27,9		752,56	+28,0		755,45	+22,6		+29,5	+18,2	Beau	S. S. E.
4	759,23	+15,7		759,91	+14,9		760,02	+15.6		761,06	+14,3		+17,8	+15,1	Pluie abondante......	N.
	762,76	+19,8		761,98	+21,1		760,88	+23,0		759,25	+20,3		+23,7	+13,0	Très-nuageux.........	E.
	758,46	+25,6		757,89	+28,8		757,45	+29,5		757,07	+23,7		+30,0	+16,0	Beau....	S. E.
	756,27	+25,8		756,03	+28,5		755,60	+29,4		755.88	+20,7		+30,1	+18,0	Beau	S. E.
	756,77	+19,9		758,05	+17,9		758,64	+19,8		758,97	+17,3		+19,8	+15,3	Couvert..............	O. N. O.
	761,34	+18,5		761,08	+19,5		760,71	+20,5		759,64	+15,1		+22,0	+13,3	Nuageux..............	O.
	756,22	+19,6		754,97	+21,0		753,83	+21,9		753,21	+15,6		+22,8	+11,3	Très-nuageux.	O. N. O.
1	749,97	+20,1		748,83	+21,4		748,91	+17,6		751,56	+13.0		+22,2	+14,1	Quelques éclaircies...	S. O.
2	756,18	+15,0		757,07	+16,7		757.87	+16,4		759,58	+13,4		+16,9	+11,3	Couvert.	O.
13	758,59	+12,6		757,79	+16,5		757,66	+18,5		757,04	+16,4		+18,7	+11,9	Couvert..............	O.
14	755,43	+17,4		756,12	+17,3		756,23	+17,9		757,78	+14,8		+18,8	+14.9	Quelq. goutt. de pluie	O.
15	758,47	+14,4		757,70	+16,8		757,66	+15,2		758,33	+12,8		+18,7	+11,3	Nuageux	N. O.
16	759,33	+14,8		759,42	+17,4		759,08	+17,2		759,95	+12,5		+19,2	+ 9,8	Couvert..	O. N. O.
17	759,26	+18,1		760,03	+20,1		759,79	+21,0		760,32	+16.2		+21,6	+ 9,3	Couvert..............	S. O.
18	760,58	+21,0		760,12	+24,0		759,37	+24,4		759,69	+19.0		+25,3	+15,0	Nuageux..............	O.
19	757,39	+17,0		756,68	+19,6		755,41	+21,8		755,50	+17,5		+22,7	+13,0	Très-nuageux	N. E.
20	755,15	+18,0		754,75	+20,3		754,53	+18,7		755,22	+13.5		+21,6	+11,5	Nuageux..............	N. N. E.
21	755,73	+17,2		755,03	+19,3		754,40	+21,5		753,88	+19,0		+21,7	+11,5	Beau.	E.
22	753.23	+19,8		753,06	+18,6		752,75	+19.8		752,80	+17,3		+20,1	+12,3	Pluie................	E. S. E.
23	754,02	+17,4		753.95	+20,7		753,11	+21,3		752,49	+18,9		+22,2	+12,9	Nuageux..............	O. N. O.
24	753,32	+16,6		753,19	+20,6		753,07	+20,6		753,89	+18,4		+22,2	+14,8	Nuageux	N. E.
25	755,01	+17,4		755,12	+20,6		754,51	+24,1		755,52	+18,3		+24,3	+15,1	Très-nuageux.........	O. N. O.
26	756,42	+18,1		756,02	+19,2		756.02	+18,7		757,48	+15,1		+20,0	+15,0	Couvert.	S. O.
27	757,52	+18,0		756,72	+20,8		756,04	+19,9		754.86	+15,9		+23,0	+13,8	Nuageux..............	S. O.
28	752,25	+20,0		751,10	+21,1		749.93	+20,4		748,37	+15,4		+22,9	+14,3	Pluie	S. O.
29	745,23	+13,6		747,69	+15,9		750,25	+16,6		753,90	+12,6		+17,1	+12,2	Nuageux..............	O. N. O.
30	755,77	+16,1		755,44	+18,2		754,52	+18,8		752,94	+14,0		+19,0	+ 9,3	Très-nuageux........	S. O.
31	750,34	+15,2		750,10	+19,1		750,90	+14,3		750,91	+15,0		+19,1	+12,0	Couvert..............	O.
1	757,38	+20,5		757,22	+22,0		756,77	+23,1		756,66	+18,9		+24,0	+15,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	757,04	+16,8		756,85	+19,0		756.65	+18,9		757,50	+14,9		+20,6	+12,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4.804
3	753,53	+17,2		753,40	+19,5		753,22	+19,6		753,37	+16,4		+21,0	+13,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,096
	755,90	+18,2		755,75	+20,1		755,47	+20,8		755,76	+16,7		+21,2	+13,0	... Moyenne du mois...... + 17°,1	

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	755,17	+16,3		754,56	+18,5		753,83	+19,6		754,18	+17,6		+20,0	+15,4	Couvert....	S. S. O.
2	755,62	+19,9		755,58	+22,1		754,18	+23,8		751,90	+22,3		+24,6	+15,2	Très-nuageux.........	S. S. O.
3	751,94	+24,3		752,13	+27,9		752,56	+28,0		755,45	+22,6		+29,5	+18,2	Beau	S. S. E.
4	759,23	+15,7		759,91	+14,9		760,02	+15,6		761,06	+14,3		+17,8	+15,1	Pluie abondante......	N.
5	762,76	+19,8		761,98	+21,1		760,88	+23,0		759,25	+20,3		+23,7	+13,0	Très-nuageux.........	E.
6	758,46	+25,6		757,89	+28,8		757,45	+29,5		757,07	+23,7		+30,0	+16,0	Beau....	S. E.
7	756,27	+25,8		756,03	+28,5		755,60	+29,4		755,88	+20,7		+30,1	+18,0	Beau	S. E.
8	756,77	+19,9		758,05	+17,9		758,64	+19,8		758,97	+17,3		+19,8	+15,3	Couvert...............	O. N. O.
9	761,34	+18,5		761,08	+19,5		760,71	+20,5		759,64	+15,1		+22,0	+13,3	Nuageux...............	O.
10	756,22	+19,6		754,97	+21,0		753,83	+21,9		753,21	+15,6		+22,8	+11,3	Très-nuageux.	O. N. O.
11	749,97	+20,1		748,83	+21,4		748,91	+17,6		751,56	+13,0		+22,2	+14,1	Quelques éclaircies...	S. O.
12	756,18	+15,0		757,07	+16,7		757,87	+16,4		759,58	+13,4		+16,9	+11,3	Couvert.	O.
13	758,59	+12,6		757,79	+16,5		757,66	+18,5		757,04	+16,4		+18,7	+11,9	Couvert...............	O.
14	755,43	+17,4		756,12	+17,3		756,23	+17,9		757,78	+14,8		+18,8	+14,9	Quelq. goutt. de pluie	O.
15	758,47	+14,4		757,70	+16,8		757,66	+15,2		758,33	+12,8		+18,7	+11,3	Nuageux	N. O.
16	759,33	+14,8		759,42	+17,4		759,08	+17,2		759,95	+12,5		+19,2	+ 9,8	Couvert..	O. N. O.
17	759,26	+18,1		760,03	+20,1		759,79	+21,0		760,32	+16,2		+21,6	+ 9,3	Couvert...............	S. O.
18	760,58	+21,0		760,12	+24,0		759,37	+24,4		759,69	+19,0		+25,3	+15,0	Nuageux...............	O.
19	757,39	+17,0		756,68	+19,6		755,41	+21,8		755,50	+17,5		+22,7	+13,0	Très-nuageux	N. E.
20	755,15	+18,0		754,75	+20,3		754,53	+18,7		755,22	+13,5		+21,6	+11,5	Nuageux...............	N. N. E.
21	755,73	+17,2		755,03	+19,3		754,40	+21,5		753,88	+19,0		+21,7	+11,5	Beau.	E.
22	753,23	+19,8		753,06	+18,6		752,75	+19,8		752,80	+17,3		+20,1	+12,3	Pluie.................	E. S. E.
23	754,02	+17,4		753,95	+20,7		753,11	+21,3		752,49	+18,9		+22,2	+12,9	Nuageux...............	O. N. O.
24	753,32	+16,6		753,19	+20,6		753,07	+20,6		753,89	+18,4		+22,2	+14,8	Nuageux	N. E.
25	755,01	+17,4		755,12	+20,6		754,51	+24,1		755,52	+18,3		+24,3	+15,1	Très-nuageux.........	O. N. O.
26	756,42	+18,1		756,02	+19,2		756,02	+18,7		757,48	+15,1		+20,0	+15,0	Couvert.	S. O.
27	757,52	+18,0		756,72	+20,8		756,04	+19,9		754,86	+15,9		+23,0	+13,8	Nuageux...............	S. O.
28	752,25	+20,0		751,10	+21,1		749,93	+20,4		748,37	+15,4		+22,9	+14,3	Pluie	S. O.
29	745,23	+13,6		747,69	+15,9		750,25	+16,6		753,90	+12,6		+17,1	+12,2	Nuageux...............	O. N. O.
30	755,77	+16,1		755,44	+18,2		754,52	+18,8		752,94	+14,0		+19,0	+ 9,3	Très-nuageux..	S. O.
31	750,34	+15,2		750,10	+19,1		750,90	+14,3		750,91	+15,0		+19,1	+12,0	Couvert...............	O.
1	757,38	+20,5		757,22	+22,0		756,77	+23,1		756,66	+18,9		+24,0	+15,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	757,04	+16,8		756,85	+19,0		756,65	+18,9		757,50	+14,9		+20,6	+12,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4.804
3	753,53	+17,2		753,40	+19,5		753,22	+19,6		753,37	+16,4		+21,0	+13,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,096
	755,90	+18,2		755,75	+20,1		755,47	+20,8		755,76	+16,7		+21,2	+13,0	... Moyenne du mois...... + 17°,1	

ÉTUDES SUR L'HYGROMÉTRIE;

PAR M. V. REGNAULT.

Le problème général de l'hygrométrie consiste à déterminer la quantité de vapeur d'eau qui se trouve, à un instant quelconque, dans un volume donné d'air, et le rapport qui existe entre cette quantité et celle que l'air renfermerait s'il en contenait la plus grande quantité possible, c'est-à-dire s'il était à l'état de saturation. Les méthodes qui ont été proposées par les physiciens pour atteindre ce but, sont de deux espèces.

Les premières sont des méthodes purement chimiques; elles consistent à absorber, au moyen de substances très-avides d'eau, la vapeur renfermée dans un volume connu d'air, et à en déterminer le poids avec la balance. Les autres sont fondées sur l'observation de certains phénomènes physiques, tels que les allongements plus ou moins grands que subissent des substances d'origine organique dans un air plus ou moins rapproché de l'état de saturation, ou sur la détermination de la température à laquelle il faudrait abaisser l'air, pour que celui-ci se trouvât saturé par la quantité d'humidité qu'il renferme.

Toutes ces méthodes supposent la connaissance exacte de certaines lois physiques et de plusieurs données numériques. Ce sont :

1°. Une Table exacte des forces élastiques de la vapeur aqueuse *dans l'air à saturation* pour toutes les températures atmosphériques;

2°. La densité de la vapeur aqueuse par rapport à l'air pris dans les mêmes circonstances, lorsque la vapeur est *à saturation dans l'air;*

3°. La densité de cette même vapeur lorsqu'elle est dans l'air sous une fraction plus ou moins grande de saturation.

Le Mémoire que je publie aujourd'hui renferme les résultats d'expériences nombreuses que j'ai faites depuis plusieurs années sur cette partie de la physique générale qui, malgré les efforts de plusieurs physiciens distingués, présente encore bien des incertitudes. Je diviserai ce travail en deux parties : dans la première, je m'occuperai des données fondamentales que je viens d'énumérer; la seconde partie sera consacrée à l'étude des procédés hygrométriques.

PREMIÈRE PARTIE.

Des forces élastiques de la vapeur aqueuse dans l'air.

Les forces élastiques maxima de la vapeur aqueuse dans le vide ont été déterminées par un grand nombre d'expérimentateurs; mais les résultats de leurs expériences diffèrent beaucoup trop les uns des autres pour que l'on puisse regarder la loi de la force élastique de la vapeur d'eau dans le vide comme fixée avec toute certitude. J'ai fait moi-même, dernièrement, un grand nombre d'expériences sur ce sujet; ces expériences ont été faites par des méthodes variées, et, je crois, avec tous les moyens de précision que la science nous présente en ce moment. Comme les résultats qui ont été obtenus par ces différentes méthodes ont toujours été les mêmes, je me crois en droit de regarder la Table qui a été calculée sur ces expériences comme devant être préférée à toutes celles qui ont été publiées antérieurement, et je l'adopterai exclusivement, dans ce qui va suivre, pour le calcul des forces élastiques maxima de la vapeur d'eau dans le vide.

Dans les observations hygrométriques, on a besoin de connaître la force élastique de la vapeur aqueuse, non pas dans le vide, mais dans l'air sous la pression de l'atmosphère. Les physiciens admettent que ces forces élastiques sont absolument les mêmes que celles qui existent dans le

vide. J'ai vainement cherché dans les annales de la science les expériences par lesquelles cette identité a été établie, et je ne pense pas qu'au moyen des appareils qui sont décrits dans les Traités élémentaires de physique on puisse obtenir des expériences suffisamment précises pour ne laisser aucun doute sur ce sujet.

Il m'a paru nécessaire de faire de nouvelles expériences pour décider cette question délicate, en employant des appareils tout à fait semblables à ceux qui m'ont servi pour déterminer les tensions de la vapeur d'eau dans le vide, afin que les résultats des deux séries d'expériences fussent plus rigoureusement comparables.

Les tensions de la vapeur d'eau à saturation dans l'air peuvent être déterminées au moyen de l'appareil décrit dans mon Mémoire *sur la force élastique de la vapeur aqueuse* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, pages 286 et suivantes). On remplace seulement l'appareil des deux baromètres par un système de deux tubes communiquants, disposés comme dans la *fig.* 8, *Pl. III*, tome XI, et l'on a soin, dans chaque expérience, de ramener le niveau du mercure à un même trait de repère, tracé sur le tube *pq*, afin que le volume de l'air reste toujours le même, et que sa force élastique seule varie.

On a placé préalablement dans le ballon une petite ampoule remplie d'eau, et fermée à la lampe. On dessèche parfaitement le ballon et on le remplit finalement d'air sec sous la pression de l'atmosphère, pendant que le ballon est enveloppé de glace fondante. Le mercure est amené exactement au trait de repère sur le tube *pq* pendant que le ballon communique encore librement avec l'air; on ferme ensuite à la lampe le tube *lf*, *fig.* 1. On enlève la glace qui entoure le ballon, et l'on remplit le vase VV' d'eau, que l'on porte successivement à des températures de plus en plus élevées. A chaque observation, on amène le mercure au point de repère sur le tube *pq*, on maintient l'eau du vase à une

température stationnaire, comme il a été dit dans le Mémoire cité, page 281; on détermine la différence de hauteur des deux colonnes de mercure, et l'on observe le baromètre. L'appareil fonctionne ainsi comme thermomètre à air, et l'on s'assure que ses indications correspondent exactement à celles du thermomètre à mercure plongé dans la même eau.

On enlève ensuite l'eau du vase, on détermine la rupture de l'ampoule en approchant quelques charbons du fond du ballon; on remet l'eau dans le vase, et l'on recommence sur l'air saturé d'humidité la même série d'observations qui a été faite précédemment sur l'air sec. La différence des forces élastiques trouvées dans les deux cas, et correspondant à la même température, est évidemment égale à la tension de la vapeur aqueuse à saturation dans l'air, pour cette même température.

La tension de la vapeur aqueuse dans l'air ne se laisse pas déterminer avec la même précision que dans le vide; elle exige un plus grand nombre de mesures, et l'erreur commise sur la dilatation de l'air s'ajoute à celle qui a lieu sur la force élastique. D'ailleurs la tension maximum de la vapeur s'établit instantanément dans le vide, tandis qu'elle demande un temps assez long pour s'établir dans l'air. Il est nécessaire de s'assurer, par des observations répétées à des intervalles éloignés, et pour une même température stationnaire, si la tension ne continue plus à croître.

Pour plus de sécurité, on faisait une première série d'expériences, en élevant successivement la température de l'eau du vase, de sorte que l'air avait à dissoudre une nouvelle quantité de vapeur; puis on faisait une seconde série dans laquelle, au contraire, on abaissait graduellement la température de l'eau; l'air laissait alors précipiter une portion de l'eau [illegible] it précédemment dissoute. Les forces élastiques d[illegible]ux mêmes températures devaient être trouvée[illegible]s ces deux séries.

Les tableaux suivants renferment les résultats qui ont été obtenus par cette méthode. Le poids de l'eau qui remplissait les ampoules était de 1gr,5 environ. Cette eau était de l'eau distillée non bouillie; par conséquent, elle renfermait la quantité d'air qu'elle peut dissoudre à la température ordinaire.

La deuxième colonne du tableau renferme les tensions observées dans l'air; la troisième renferme les forces élastiques de la vapeur d'eau dans le vide, calculées pour les mêmes températures, au moyen de la Table (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 334).

Tableau N° I. — *Tensions de la vapeur d'eau dans l'air.*

TEMPÉRATURES.	TENSIONS de la vapeur observées dans l'air.	TENSIONS calculées avec la formule.	DIFFÉRENCES.
°	mm	mm	mm
0,00	4,47	4,60	— 0,13
12,48	10,08	10,77	— 0,69
12,59	10,31	10,85	— 0,54
14,57	11,83	12,36	— 0,53
14,60	11,91	12,39	— 0,48
15,00	12,38	12,70	— 0,32
15,05	12,46	12,74	— 0,28
18,24	15,32	15,59	— 0,27
18,23	15,48	15,58	— 0,10
21,07	18,28	18,58	— 0,30
21,00	18,27	18,49	— 0,22
23,15	20,74	21,08	— 0,34
23,10	20,77	21,02	— 0,25
24,69	22,70	23,13	— 0,43
24,69	22,73	23,13	— 0,40
27,88	27,59	27,91	— 0,32
27,91	27,65	27,96	— 0,31
31,00	32,97	33,41	— 0,44
31,00	33,16	33,41	— 0,25
34,25	39,98	40,13	— 0,15
18,26	15,06	15,61	— 0,55
18,22	15,04	15,57	— 0,53
22,12	19,07	19,81	— 0,74
22,15	19,15	19,84	— 0,69
25,72	24,14	24,59	— 0,45
25,74	24,05	24,62	— 0,57
29,28	29,66	30,28	— 0,62
29,32	29,79	30,35	— 0,56
32,80	36,45	37,00	— 0,55
32,78	36,39	36,96	— 0,57
35,97	43,39	44,13	— 0,74
35,95	43,48	44,08	— 0,60
37,96	[illegible]	49,20	— 0,50
38,00	[illegible]	49,30	— 0,60

Tableau N° II. — *Tensions de la vapeur aqueuse dans l'azote.*

TEMPÉRATURES.	FORCE ÉLASTIQUE de la vapeur observée dans l'azote.	FORCE ÉLASTIQUE de la vapeur calculée par la formule.	DIFFÉRENCES.
o	mm	mm	mm
0,00	4,31	4,60	— 0,29
0,00	4,43	4,60	— 0,17
0,00	4,44	4,60	— 0,16
16,49	13,29	13,96	— 0,67
16,50	13,36	13,98	— 0,62
15,71	12,64	13,29	— 0,65
15,75	12,72	13,33	— 0,61
12,87	10,26	11,07	— 0,81
12,89	10,35	11,08	— 0,73
10,90	9,14	9,73	— 0,59
10,99	9,19	9,78	— 0,59
8,56	7,67	8,33	— 0,66
8,59	7,74	8,34	— 0,60
7,54	7,06	7,77	— 0,71
7,59	7,17	7,79	— 0,62
5,27	5,99	6,66	— 0,67
5,27	5,96	6,66	— 0,70
13,12	10,58	11,25	— 0,67
13,16	10,67	11,30	— 0,63
17,19	14,07	14,60	— 0,53
17,19	14,07	14,60	— 0,53
21,46	18,65	19,03	— 0,38
21,46	18,61	19,03	— 0,42
25,50	23,71	24,27	— 0,56
25,52	23,71	24,31	— 0,60
28,92	28,96	29,65	— 0,69
28,90	28,81	29,61	— 0,80
32,50	35,92	36,38	— 0,46
32,53	36,01	36,45	— 0,44

Tableau N° III. — *Tensions de la vapeur aqueuse dans le gaz azote.*

Températures.	Tensions de la vapeur observées dans le gaz azote.	Tensions de la vapeur calculées par la formule.	Différences.
o	mm	mm	mm
18,91	15,97	16,26	— 0,29
18,95	16,03	16,30	— 0,27
15,90	12,69	13,45	— 0,76
15,92	12,75	13,47	— 0,72
20,00	16,78	17,39	— 0,61
19,98	16,72	17,37	— 0,65
21,80	18,71	19,43	— 0,72
21,79	18,72	19,42	— 0,70
23,88	21,34	22,03	— 0,69
23,90	21,33	22,06	— 0,73
25,44	23,41	24,18	— 0,77
25,44	23,47	24,18	— 0,71
26,96	25,63	26,44	— 0,81
26,97	25,76	26,44	— 0,68
29,56	30,15	30,77	— 0,62
29,58	30,16	30,81	— 0,65
31,88	34,51	35,16	— 0,65
31,90	34,53	35,21	— 0,68
34,30	39,58	40,24	— 0,66
34,32	39,54	40,28	— 0,74
37,75	47,67	48,65	— 0,98
37,77	47,73	48,70	— 0,97
37,74	47,80	48,63	— 0,83
39,81	53,63	54,36	— 0,73
39,81	53,70	54,36	— 0,66
39,81	53,72	54,36	— 0,64
31,00	32,68	33,41	— 0,73
30,99	3[illegible],66	33,39	— 0,73

La première série d'expériences a été faite dans l'air ; on voit par le tableau I que les tensions de la vapeur d'eau dans l'air se trouvent constamment plus faibles que celles qui ont été obtenues dans le vide.

J'ai craint que cette circonstance ne fût produite par l'absorption d'une petite portion de l'oxygène de l'air par le mercure, l'expérience m'ayant démontré que, dans l'air humide et un peu chaud, le mercure s'oxyde rapidement à sa surface. Pour éviter cette cause présumée d'erreur, j'ai fait deux autres séries d'expériences en remplissant le ballon de gaz azote; mais les résultats ont encore été les mêmes, comme on peut en juger par les tableaux II et III.

Il semblerait résulter de là que la tension de la vapeur d'eau dans l'air est un peu plus faible que celle qui existe pour la même température dans le vide; mais la différence est très-petite, et on peut craindre qu'elle ne soit produite par une erreur constante dans le procédé. Mes efforts pour déterminer la cause d'une erreur de cette nature ont été sans résultat.

Je me propose de déterminer avec le plus grand soin les forces élastiques de la vapeur d'éther dans le vide et dans l'air. Comme ces forces élastiques sont beaucoup plus considérables aux températures de l'atmosphère que celles de la vapeur d'eau, on peut espérer de parvenir plus facilement à reconnaître si les tensions sont identiques ou différentes dans les deux cas.

En attendant, nous admettrons, dans les calculs que nous aurons à faire des fractions de saturation de l'air, les forces élastiques inscrites dans la Table que j'ai plusieurs fois citée et qui donne les tensions dans le vide. Il sera toujours facile de faire plus tard la correction convenable, si l'on constate que ces tensions sont réellement un peu plus fortes que celles qui existent dans l'air.

Pour faciliter ces calculs, je donne ici une Table des forces élastiques de la vapeur d'eau pour chaque dixième de degré de température depuis — 10 jusqu'à + 35 degrés.

Table des forces élastiques de la vapeur d'eau de —10 à +35 degrés.

Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.
o	mm	mm	o	mm	mm	o	mm	mm
—10,0	2,078	0,018	— 4,9	3,156	0,025	0,0	4,600	0,033
9,9	2,096	0,018	4,8	3,181	0,025	+0,1	4,633	0,033
9,8	2,114	0,018	4,7	3,206	0,025	0,2	4,667	0,033
9,7	2,132	0,018	4,6	3,231	0,026	0,3	4,700	0,033
9,6	2,150	0,018	4,5	3,257	0,026	0,4	4,733	0,033
9,5	2,168	0,018	4,4	3,283	0,026	0,5	4,767	0,034
9,4	2,186	0,018	4,3	3,309	0,026	0,6	4,801	0,034
9,3	2,204	0,019	4,2	3,335	0,026	0,7	4,836	0,034
9,2	2,223	0,019	4,1	3,361	0,026	0,8	4,871	0,034
9,1	2,242	0,019	4,0	3,387	0,027	0,9	4,905	0,034
9,0	2,261	0,019	3,9	3,414	0,027	1,0	4,940	0,035
8,9	2,280	0,019	3,8	3,441	0,027	1,1	4,975	0,035
8,8	2,299	0,019	3,7	3,468	0,027	1,2	5,011	0,035
8,7	2,318	0,019	3,6	3,495	0,027	1,3	5,047	0,035
8,6	2,337	0,019	3,5	3,522	0,028	1,4	5,082	0,035
8,5	2,356	0,020	3,4	3,550	0,028	1,5	5,118	0,037
8,4	2,376	0,020	3,3	3,578	0,028	1,6	5,155	0,037
8,3	2,396	0,020	3,2	3,606	0,028	1,7	5,191	0,037
8,2	2,416	0,020	3,1	3,634	0,028	1,8	5,228	0,037
8,1	2,436	0,020	3,0	3,662	0,029	1,9	5,265	0,037
8,0	2,456	0,021	2,9	3,691	0,029	2,0	5,302	0,038
7,9	2,477	0,021	2,8	3,720	0,029	2,1	5,340	0,038
7,8	2,498	0,021	2,7	3,749	0,029	2,2	5,378	0,038
7,7	2,519	0,021	2,6	3,778	0,029	2,3	5,416	0,038
7,6	2,540	0,021	2,5	3,807	0,029	2,4	5,454	0,038
7,5	2,561	0,021	2,4	3,836	0,029	2,5	5,491	0,039
7,4	2,582	0,021	2,3	3,865	0,030	2,6	5,530	0,039
7,3	2,603	0,021	2,2	3,895	0,030	2,7	5,569	0,039
7,2	2,624	0,021	2,1	3,925	0,030	2,8	5,608	0,039
7,1	2,645	0,021	2,0	3,955	0,030	2,9	5,647	0,039
7,0	2,666	0,022	1,9	3,985	0,031	3,0	5,687	0,040
6,9	2,688	0,022	1,8	4,016	0,031	3,1	5,727	0,040
6,8	2,710	0,022	1,7	4,047	0,031	3,2	5,767	0,040
6,7	2,732	0,022	1,6	4,078	0,031	3,3	5,807	0,040
6,6	2,754	0,022	1,5	4,109	0,031	3,4	5,848	0,040
6,5	2,776	0,022	1,4	4,140	0,031	3,5	5,889	0,041
6,4	2,798	0,023	1,3	4,171	0,032	3,6	5,930	0,041
6,3	2,821	0,023	1,2	4,203	0,032	3,7	5,972	0,041
6,2	2,844	0,023	1,1	4,235	0,032	3,8	6,014	0,041
6,1	2,867	0,023	1,0	4,267	0,032	3,9	6,055	0,041
6,0	2,890	0,024	0,9	4,299	0,032	4,0	6,097	0,043
5,9	2,914	0,024	0,8	4,331	0,033	4,1	6,140	0,043
5,8	2,938	0,024	0,7	4,364	0,033	4,2	6,183	0,043
5,7	2,962	0,024	0,6	4,397	0,033	4,3	6,226	0,043
5,6	2,986	0,024	0,5	4,430	0,033	4,4	6,270	0,043
5,5	3,010	0	4	4,463	0,034	4,5	6,313	0,044
5,4	3,034			4,497	0,034	4,6	6,357	0,044
5,3	3,058			531	0,034	4,7	6,401	0,044
5,2	3,082			565	0,035	4,8	6,445	0,044
5,1	3,106			00		4,9	6,490	
5,0	3,131							

Suite de la *Table des forces élast. de la vapeur d'eau de* — 10 *à* + 35°.

Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.
o	mm	mm	o	mm	mm	o	mm	mm
+5,0	6,534	0,046	+10,0	9,165	0,062	+15,0	12,699	0,082
5,1	6,580	0,046	10,1	9,227	0,062	15,1	12,781	0,082
5,2	6,625	0,046	10,2	9,288	0,062	15,2	12,864	0,082
5,3	6,671	0,046	10,3	9,350	0,062	15,3	12,947	0,082
5,4	6,717	0,046	10,4	9,412	0,062	15,4	13,029	0,082
5,5	6,763	0,047	10,5	9,474	0,063	15,5	13,112	0,085
5,6	6,810	0,047	10,6	9,537	0,063	15,6	13,197	0,085
5,7	6,857	0,047	10,7	9,601	0,063	15,7	13,281	0,085
5,8	6,904	0,047	10,8	9,665	0,063	15,8	13,366	0,085
5,9	6,951	0,047	10,9	9,728	0,063	15,9	13,451	0,085
6,0	6,998	0,049	11,0	9,792	0,065	16,0	13,536	0,087
6,1	7,047	0,049	11,1	9,857	0,065	16,1	13,623	0,087
6,2	7,095	0,049	11,2	9,923	0,065	16,2	13,710	0,087
6,3	7,144	0,049	11,3	9,989	0,065	16,3	13,797	0,087
6,4	7,193	0,049	11,4	10,054	0,065	16,4	13,885	0,087
6,5	7,242	0,050	11,5	10,120	0,067	16,5	13,972	0,090
6,6	7,292	0,050	11,6	10,187	0,067	16,6	14,062	0,090
6,7	7,342	0,050	11,7	10,255	0,067	16,7	14,151	0,090
6,8	7,392	0,050	11,8	10,322	0,067	16,8	14,241	0,090
6,9	7,442	0,050	11,9	10,389	0,067	16,9	14,331	0,090
7,0	7,492	0,052	12,0	10,457	0,069	17,0	14,421	0,092
7,1	7,544	0,052	12,1	10,526	0,069	17,1	14,513	0,092
7,2	7,595	0,052	12,2	10,596	0,069	17,2	14,605	0,092
7,3	7,647	0,052	12,3	10,665	0,069	17,3	14,697	0,092
7,4	7,699	0,052	12,4	10,734	0,069	17,4	14,790	0,092
7,5	7,751	0,053	12,5	10,804	0,071	17,5	14,882	0,095
7,6	7,804	0,053	12,6	10,875	0,071	17,6	14,977	0,095
7,7	7,857	0,053	12,7	10,947	0,071	17,7	15,072	0,095
7,8	7,910	0,053	12,8	11,019	0,071	17,8	15,167	0,095
7,9	7,964	0,053	12,9	11,090	0,071	17,9	15,262	0,095
8,0	8,017	0,055	13,0	11,162	0,073	18,0	15,357	0,097
8,1	8,072	0,055	13,1	11,235	0,073	18,1	15,454	0,097
8,2	8,126	0,055	13,2	11,309	0,073	18,2	15,552	0,097
8,3	8,181	0,055	13,3	11,383	0,073	18,3	15,650	0,097
8,4	8,236	0,055	13,4	11,456	0,073	18,4	15,747	0,097
8,5	8,291	0,056	13,5	11,530	0,075	18,5	15,845	0,100
8,6	8,347	0,056	13,6	11,605	0,075	18,6	15,945	0,100
8,7	8,404	0,056	13,7	11,681	0,075	18,7	16,045	0,100
8,8	8,461	0,056	13,8	11,757	0,075	18,8	16,145	0,100
8,9	8,517	0,056	13,9	11,832	0,075	18,9	16,246	0,100
9,0	8,574	0,058	14,0	11,908	0,078	19,0	16,346	0,103
9,1	8,632	0,058	14,1	11,986	0,078	19,1	16,449	0,103
9,2	8,690	0,058	14,2	12,064	0,078	19,2	16,552	0,103
9,3	8,748	0,058	14,3	12,142	0,078	19,3	16,655	0,103
9,4	8,807	0,058	14,4	12,220	0,078	19,4	16,758	0,103
9,5	8,865	0,060	14,5	12,298	0,080	19,5	16,861	0,106
9,6	8,925	0,060	14,6	12,378	0,080	19,6	16,967	0,106
9,7	8,985	0,060	14,7	12,458	0,080	19,7	17,073	0,106
9,8	9,045	0,060	14,8	12,538	0,080	19,8	17,179	0,106
9,9	9,105		14,9	12,619		19,9	17,285	

Fin de la *Table des forces élast. de la vapeur d'eau de* — 10 *à* + 35°.

Degrés.	Tension.	Differ.	Degrés.	Tension.	Differ.	Degrés.	Tensions.	Differ.
o	mm	mm	o	mm	mm	o	mm	mm
+20,0	17,391	0,109	+25,0	23,550	0,142	+30,0	31,548	0,181
20,1	17,500	0,109	25,1	23,692	0,142	30,1	31,729	0,182
20,2	17,608	0,109	25,2	23,834	0,142	30,2	31,911	0,183
20,3	17,717	0,109	25,3	23,976	0,142	30,3	32,094	0,184
20,4	17,826	0,109	25,4	24,119	0,142	30,4	32,278	0,185
20,5	17,935	0,112	25,5	24,261	0,145	30,5	32,463	0,187
20,6	18,047	0,112	25,6	24,406	0,145	30,6	32,650	0,187
20,7	18,159	0,112	25,7	24,552	0,145	30,7	32,837	0,189
20,8	18,271	0,112	25,8	24,697	0,145	30,8	33,026	0,189
20,9	18,383	0,112	25,9	24,842	0,145	30,9	33,215	0,189
21,0	18,495	0,115	26,0	24,988	0,150	31,0	33,405	0,190
21,1	18,610	0,115	26,1	25,138	0,150	31,1	33,596	0,191
21,2	18,724	0,115	26,2	25,288	0,150	31,2	33,787	0,191
21,3	18,839	0,115	26,3	25,438	0,150	31,3	33,980	0,193
21,4	18,954	0,115	26,4	25,588	0,150	31,4	34,174	0,194
21,5	19,069	0,118	26,5	25,738	0,153	31,5	34,368	0,194
21,6	19,187	0,118	26,6	25,891	0,153	31,6	34,564	0,196
21,7	19,305	0,118	26,7	26,045	0,153	31,7	34,761	0,197
21,8	19,423	0,118	26,8	26,198	0,153	31,8	34,959	0,198
21,9	19,541	0,118	26,9	26,351	0,153	31,9	35,159	0,200
22,0	19,659	0,121	27,0	26,505	0,158	32,0	35,359	0,200
22,1	19,780	0,121	27,1	26,663	0,158	32,1	35,559	0,200
22,2	19,901	0,121	27,2	26,820	0,158	32,2	35,760	0,201
22,3	20,022	0,121	27,3	26,978	0,158	32,3	35,962	0,202
22,4	20,143	0,121	27,4	27,136	0,158	32,4	36,165	0,203
22,5	20,265	0,125	27,5	27,294	0,161	32,5	36,370	0,205
22,6	20,389	0,125	27,6	27,455	0,161	32,6	36,576	0,206
22,7	20,514	0,125	27,7	27,617	0,161	32,7	36,783	0,207
22,8	20,639	0,125	27,8	27,778	0,161	32,8	36,991	0,208
22,9	20,763	0,125	27,9	27,939	0,161	32,9	37,200	0,209
23,0	20,888	0,128	28,0	28,101	0,166	33,0	37,410	0,211
23,1	21,016	0,128	28,1	28,267	0,166	33,1	37,621	0,211
23,2	21,144	0,128	28,2	28,433	0,166	33,2	37,832	0,213
23,3	21,272	0,128	28,3	28,599	0,166	33,3	38,045	0,213
23,4	21,400	0,128	28,4	28,765	0,166	33,4	38,258	0,215
23,5	21,528	0,131	28,5	28,931	0,170	33,5	38,473	0,216
23,6	21,659	0,131	28,6	29,101	0,170	33,6	38,689	0,217
23,7	21,790	0,131	28,7	29,271	0,170	33,7	38,906	0,218
23,8	21,921	0,131	28,8	29,441	0,170	33,8	39,124	0,220
23,9	22,053	0,131	28,9	29,612	0,170	33,9	39,344	0,221
24,0	22,184	0,135	29,0	29,782	0,174	34,0	39,565	0,221
24,1	22,319	0,135	29,1	29,956	0,174	34,1	39,786	0,221
24,2	22,453	0,135	29,2	30,131	0,174	34,2	40,007	0,223
24,3	22,588	0,135	29,3	30,305	0,174	34,3	40,230	0,225
24,4	22,723	0,135	29,4	30,479	0,174	34,4	40,455	0,225
24,5	22,858	0,138	29,5	30,654	0,179	34,5	40,680	0,227
24,6	22,996	0,138	29,6	30,833	0,179	34,6	40,907	0,228
24,7	23,135	0,138	29,7	31,011	0,179	34,7	41,135	0,229
24,8	23,273	0,138	29,8	31,190	0,179	34,8	41,364	0,231
24,9	23,411		29,9	31,369	0,179	34,9	41,595	0,232
			30,0	31,548		35,0	41,827	

De la densité de la vapeur d'eau.

Quelles sont les densités de la vapeur aqueuse dans le vide et dans l'air, à l'état de saturation ou de non-saturation, pour les différentes températures et sous les diverses pressions ?

Les physiciens admettent généralement qu'il suffit de déterminer par une expérience directe la densité de la vapeur aqueuse dans une seule circonstance de température et de pression, et que l'on peut ensuite calculer les densités de cette vapeur pour toutes les autres circonstances, en appliquant la loi de Mariotte et celle de la dilatation uniforme des gaz. Or, l'expérience a démontré que ces lois ne se vérifient pas, dans la plupart des gaz, même lorsque ceux-ci sont très-éloignés de leur point de liquéfaction. Dès lors, il est à craindre que, pour la vapeur d'eau, surtout à l'état de saturation, c'est-à-dire au point même de sa liquéfaction, ces lois ne soient tout à fait inexactes.

On peut obtenir une valeur théorique de la densité de la vapeur d'eau, en appliquant à cette substance la loi de M. Gay-Lussac sur la composition des gaz.

Ainsi, 2 volumes d'hydrogène pèsent.....	0,1382
1 volume d'oxygène pèse..........	1,1055
2 volumes de vapeur d'eau...	1,2437

D'après cela, la densité théorique de la vapeur aqueuse est

0,6219.

Il faut savoir maintenant si les densités de la vapeur d'eau, dans les diverses circonstances, peuvent être déduites par le calcul de cette densité théorique. Il est impossible de décider cette question avec les éléments que nous possédons actuellement dans la science. Nous avons, en effet, un grand nombre de déterminations de la densité de la vapeur d'eau, faites dans les circonstances les plus variées par un

grand nombre d'expérimentateurs ; mais elles présentent des divergences si extraordinaires, qu'il est impossible d'y reconnaître la vérité.

On en jugera par les citations suivantes (1) :

Watt	100°,00	0,6334
Davy	Moyenne.	0,6666
Dalton	*Id.*	0,7000
Saussure	5,94	0,7409
Id.	7,73	0,6858
Id.	18,95	0,6833
Clément et Desormes	12,50	0,5311
Id.	12,50	0,5471
Anderson	9,45	0,6523
Id.	15,00	0,6630
Id.	25,00	0,6324
Id.	28,34	0,6251
Mayer	18,75	0,8012
Despretz	17,44	0,6767
Id.	19,31	0,6535
Gay-Lussac	100,00	0,6235
Brunner	9,50	0,6490
Schmidt	100,00	0,7220
Southern	109,45	0,6479
Id.	132,23	0,6957
Id.	146,13	0,7095
Muncke	0,00	0,8274
Id.	3,75	0,8469
Id.	7,50	0,8836
Id.	8,44	0,8892
Id.	9,38	0,9076
Id.	12,50	0,8662
Id.	15,00	0,7957
Id.	18,75	0,7186
Id.	20,00	0,6594
Id.	22,50	0,6940
Id.	23,75	0,7214
Id.	24,37	0,7335
Id.	27,50	0,7335
Id.	37,50	0,6501
Id.	43,75	0,6348

Il est évident [illegible] plupart de ces résultats sont tout à

(1) Ces citations [illegible] Mémoire de M. Schmeddink, dont il sera question plus [illegible]

fait inexacts, et il suffit de lire les procédés suivis par les auteurs pour reconnaître immédiatement que les résultats obtenus par la plupart d'entre eux ne peuvent inspirer la moindre confiance.

Les physiciens ont généralement adopté la densité de la vapeur $\frac{5}{8}$, proposée par M. Gay-Lussac. Cette densité diffère peu de la densité théorique. Il convient de remarquer que cette densité n'a pas été déterminée sur de la vapeur à saturation, mais sur de la vapeur à 100 degrés sous une pression plus faible que celle de $0^m,760$.

Un physicien allemand, M. Schmeddink, a publié, il y a quelques années, dans les *Annales de Poggendorff*, t. XXVII, p. 40, un travail étendu et exécuté avec soin, dans lequel il a déterminé le poids de la vapeur aqueuse qui se trouve à saturation dans l'air à différentes températures atmosphériques, et il est arrivé à ce résultat, que la densité de la vapeur aqueuse dans l'air à saturation, par rapport à celle de l'air pris dans les mêmes circonstances, augmente d'une manière très-notable avec la température. On peut juger de cette variation par les nombres suivants que j'extrais de son Mémoire :

13°,44	0,616
16,25	0,621
17,50	0,625
18,75	0,627
20,00	0,630
21,25	0,632
22,50	0,634
23,75	0,643
28,75	0,643
37,50	0,640
43,75	0,652

La densité de la vapeur d'eau varierait donc de 0,616 à 0,652 entre les températures de 13 degrés et de 44 degrés. On commettrait donc des erreurs considérables en calculant le poids de la vapeur qui se trouverait à saturation

dans un mètre cube d'air, avec la densité théorique dont j'ai parlé tout à l'heure, et appliquant les lois de Mariotte et de la dilatation uniforme des gaz.

J'ai fait beaucoup d'expériences pour décider ce point, qui est tout à fait capital dans la théorie de l'hygrométrie.

J'ai déterminé d'abord la densité de la vapeur d'eau dans le vide, à la température de 100 degrés, mais sous des pressions de plus en plus faibles, afin de reconnaître si la vapeur suit dans ce cas la loi de Mariotte.

L'appareil, *Pl. II, fig.* 1, que j'ai employé consiste en un ballon A de 10 litres environ de capacité portant une monture en laiton à robinet *r*. Cette monture est ajustée au col du ballon au moyen d'un mastic au minium, d'après le procédé que j'ai décrit dans mon Mémoire sur la densité des gaz (*Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XIV, p. 211); elle se termine par un tube en laiton recourbé.

On introduit dans ce ballon une petite quantité d'eau, puis on le met en communication avec une machine pneumatique; un tube à ponce sulfurique se trouve interposé pour que la vapeur d'eau ne puisse pas pénétrer dans les corps de pompe de la machine. On fait le vide pendant très-longtemps. La vapeur d'eau qui se forme incessamment dans le ballon finit par chasser complétement l'air; on ferme le robinet.

Le ballon est disposé dans un grand vase en tôle galvanisée BCDE, de telle façon que le robinet *r* se trouve en face de la tubulure T. Ce vase, qui renferme une couche d'eau de 2 décimètres d'épaisseur, est chauffé sur un fourneau. L'extrémité du tube *bc* est engagée dans un tube en laiton *cd* qui est soudé lui-même à un tube en plomb flexible *de* faisant partie de la monture N d'un grand flacon F. Le flacon F est maintenu dans de l'eau à la température ambiante. Un petit tube de [illegible] *t* met le flacon F en communication avec le manon[illegible]ique représenté *Pl. IV, fig.* 3, tome XIV

On fait un vide partiel dans le flacon F, et lorsque l'eau est en pleine ébullition dans le vase BCDE, on ouvre le robinet r. L'eau du ballon distille alors et vient se condenser dans le flacon F. Au bout d'une heure environ, on mesure sur le manomètre barométrique la force élastique de la vapeur, et l'on ferme le robinet r.

On dessèche complétement le tube de communication bc et l'on pèse le ballon après l'avoir laissé jusqu'au lendemain suspendu au crochet de la balance. On suit, d'ailleurs, dans cette pesée la méthode que j'ai développée dans mon Mémoire sur la détermination de la densité des gaz. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIV, page 211.)

On dispose de nouveau le ballon dans le vase BCDE en le mettant en communication avec le flacon F. On porte l'eau à l'ébullition et l'on fait un vide très-avancé. En ouvrant le robinet r, la plus grande partie de la vapeur renfermée dans le ballon vient se condenser dans le flacon F, et il n'en reste qu'une petite quantité qui fait équilibre à la force élastique restée dans le flacon F. On mesure celle-ci avec soin lorsque l'équilibre est établi, et on ferme le robinet r.

On pèse le ballon.

La différence p des deux poids est le poids de la vapeur qui remplit le ballon à la température T de l'eau bouillante sous une pression égale à la différence h des forces élastiques observées dans les deux expériences.

Le poids π de l'air sec qui remplit le ballon à 0 degré, sous la pression de 760 millimètres, a été déterminé par des expériences directes.

La densité δ de la vapeur aqueuse par rapport à l'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression sera donnée par la formule

$$\delta = \frac{p}{\pi} \cdot \frac{1 + \alpha T}{1 + k T} \cdot \frac{760}{h}.$$

Voici quelques nombres obtenus de cette manière :

I.

$$\pi = 12^{gr},9937$$
$$p = 2^{gr},959$$
$$h_0 = 378^{mm},72$$
$$T = 99^{o},91.$$

Poids de la vapeur à o degré et sous la pression de 760 millimètres,

$$P = 8^{gr},0965.$$

II.

$$p = 2^{gr},802$$
$$h_0 = 357^{mm},51$$
$$T = 99^{o},14$$
$$P = 8^{gr},1052.$$

III.

$$p = 1^{gr},261$$
$$h_0 = 161^{mm},32$$
$$T = 99^{o},63$$
$$P = 8^{gr},0941.$$

IV.

$$p = 2^{gr},696$$
$$h_0 = 345^{mm},28$$
$$T = 99^{o},78$$
$$P = 8^{gr},0859.$$

On déduit de ces quatre expériences :

	Poids de la vapeur.	Densités.
	gr	
I..........	8,0965	0,62311
II.........	8,1052	0,62377
III........	8,0941	0,62292
IV........	8,0859	0,62229

Ces densités s'éloignent peu de la densité théorique 0,622, et de la densité $\frac{10}{16}$ donnée par M. Gay-Lussac.

En appliquant la même méthode à la détermination de la densité de la vapeur prise sous des pressions qui s'approchent de 760 millimètres, on obtient des nombres sensiblement plus forts. Cela peut tenir à ce que la vapeur se trouve, dans ce cas, à une température très-voisine de celle à laquelle la saturation aurait lieu ; mais cela peut tenir également à ce que la paroi vitreuse du ballon maintient de l'eau condensée à s[illegible] en vertu de son affinité hygroscopique.

Lorsqu'o[illegible] contraire cette méthode à la détermination [illegible] la vapeur aqueuse sous des pres-

sions très-faibles, les moindres erreurs dans les pesées en entraînent de beaucoup plus considérables dans la valeur numérique de la densité. D'ailleurs cette méthode ne permet pas d'obtenir la densité de la vapeur à d'autres températures qu'à 100 degrés; il est important de déterminer cette densité à des températures de plus en plus rapprochées de celle qui amènerait la saturation.

Le procédé suivant permet d'obtenir ces nouvelles déterminations avec une plus grande précision.

Un grand ballon en verre a été jaugé exactement, en le pesant plein d'eau. On introduit dans ce ballon une petite ampoule hermétiquement fermée, et renfermant une quantité d'eau exactement pesée. Le col de ce ballon est mastiqué dans une tubulure qui établit la communication avec un manomètre barométrique. Le ballon ainsi que le manomètre sont disposés dans un grand vase que l'on remplit d'eau. Une glace permet d'observer le manomètre au moyen du cathétomètre. On prend d'ailleurs toutes les précautions qui ont été longuement décrites dans mon Mémoire sur la force élastique de la vapeur d'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, page 287).

On dessèche le ballon, puis on fait un vide aussi complet que possible et l'on mesure très-exactement la force élastique de la petite quantité d'air qui est restée dans le ballon. Au moyen de quelques charbons, on détermine la rupture de l'ampoule, et l'on élève la température de l'eau qui enveloppe le ballon au-dessus de la température à laquelle la vapeur se trouverait à saturation. On rend cette température stationnaire, et l'on mesure la force élastique qui existe dans le ballon. En retranchant de cette force élastique celle qui appartient à l'air, on a la force élastique de la vapeur.

Tant que la température sera inférieure à celle à laquelle l'espace se trouverait saturé par le poids p d'eau renfermé primitivement dans l'ampoule, on trouvera, pour la tension

de la vapeur d'eau, la tension maximum qui correspond à cette température; mais au delà de cette température, la vapeur se comportera comme un gaz, et si l'on désigne par f sa force élastique, on aura pour sa densité rapportée à celle de l'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression,

$$\delta = \frac{p}{\pi} \cdot \frac{1 + \alpha T}{1 + kT} \cdot \frac{760}{f}.$$

Voici les données d'une expérience faite par cette méthode :

La capacité à 0 degré du ballon et de la partie du tube manométrique occupée par la vapeur est de $9612^{cc},4$, d'où

$$\pi = 9612,4 \times 0^{gr},0012995 = 12^{gr},4903.$$

Le poids de l'eau qui remplit l'ampoule est

$$p = 0^{gr},3080.$$

Numéros des expériences.	T.	f.	F_T.	$\frac{f}{F_T}$.	δ.
	o	mm	mm		
1.	15,06	12,81	12,75	1,000	"
2.	23,74	21,97	21,85	1,000	"
3.	25,94	25,05	24,91	1,000	"
4.	30,82	32,14	32,14	1,000	0,64693
5.	31,23	32,66	33,86	0,964	0,63849
6.	31,54	33,24	34,46	0,964	0,62786
7.	32,37	33,49	38,47	0,870	0,62499
8.	37,05	34,19	46,82	0,733	0,62140
9.	41,51	34,65	59,51	0,582	0,62195
10.	41,88	34,61	60,68	0,570	0,62333
11.	45,78	35,22	74,33	0,474	0,62003
12.	[illegible]	35,48	84,84	0,418	0,62046
13.		[illegible],23	119,84	0,302	0,62078

F_T indique la tension de la vapeur d'eau à saturation prise dans les Tables; $\frac{f}{F_T}$ le rapport de la force élastique observée de la vapeur à la force élastique calculée : ce rapport est appelé généralement la *fraction de saturation*.

Dans les expériences 1, 2 et 3, l'eau se trouvait en excès dans le ballon; on a trouvé pour f des valeurs sensiblement égales à celles que l'on déduit des Tables. Mais dans toutes les expériences suivantes, la vapeur possédait une force élastique moindre que la tension maximum correspondant à la même température; de sorte qu'elles peuvent servir à calculer la densité de la vapeur d'eau.

Les expériences de 8 à 13 donnent pour cette densité des nombres sensiblement égaux à ceux que nous avons trouvés plus haut, page 146. Mais les expériences 4, 5, 6 et 7, qui ont été faites à des températures très-voisines de celles auxquelles correspond la saturation de l'espace, donnent des densités plus fortes; les valeurs de ces densités sont d'autant plus grandes que la température s'approche davantage de celle à laquelle correspond l'état de saturation.

On peut conclure de là que la densité de la vapeur d'eau, *dans le vide et sous de faibles pressions*, peut être calculée d'après la loi de Mariotte, pourvu que la fraction de saturation ne soit pas plus élevée que 0,8; mais que cette densité est notablement plus forte quand on approche davantage de la saturation.

Cette dernière circonstance peut tenir à deux causes : ou bien la vapeur d'eau éprouve réellement une condensation anormale en approchant de l'état de saturation, ou bien une partie de la vapeur d'eau reste condensée sur les parois vitreuses du ballon et ne prend l'état aériforme que lorsque la vapeur intérieure est éloignée de l'état de saturation. L'expérience journalière de nos laboratoires nous rend évidente l'attraction hygroscopique du verre; cette substance retient de l'eau condensée à sa surface, lors même qu'elle

est restée longtemps dans un air éloigné de son point de saturation; de sorte que nous ne pouvons pas douter que l'affinité hygroscopique du verre n'influe sur le phénomène, mais il est difficile de décider si elle seule produit l'effet observé. En déterminant la densité de la vapeur aqueuse, à des températures voisines du point de saturation, dans des ballons formés par des matières différentes ou dans des ballons de verre dont on recouvrirait successivement les parois intérieures de vernis de diverses natures (1), on parviendrait peut-être à apprécier approximativement l'influence de la nature de la paroi. Mais on annulerait difficilement la condensation superficielle d'une manière complète et certaine.

Le même appareil peut servir à déterminer la densité de la vapeur d'eau dans l'air pris sous différentes pressions : on remplace dans ce cas le manomètre barométrique par un manomètre ordinaire. Mais les déterminations ne présentent plus malheureusement, dans ce cas, la même précision que dans le vide, et cela par les raisons que j'ai développées plus haut, page 132, lorsque nous nous sommes occupés de la détermination des tensions de la vapeur d'eau dans l'air.

Occupons-nous maintenant de la détermination de la densité de la vapeur aqueuse *dans l'air à saturation*. Nous avons vu plus haut que cette question avait été traitée par M. Schmeddink, et que ce physicien avait trouvé que la densité de la vapeur augmentait dans ce cas rapidement avec la température.

J'ai déterminé la densité de la vapeur d'eau à saturation dans l'air, en pesant la quantité d'humidité qu'un volume connu d'air saturé renferme aux différentes températures. Je me suis servi, pour cela, du procédé de M. Brunner, qui consiste à remplir d'eau un vase d'une capacité déterminée,

(1) Ou dans des [...]le formes très-différentes présentant, par conséquent, des r[...]nts entre leurs capacités et les surfaces de leurs parois int[...]

à mettre la partie supérieure de ce vase en communication avec des tubes renfermant des matières desséchantes et qui ont été exactement pesés, à faire écouler l'eau du vase d'une manière régulière par un orifice inférieur; l'eau qui s'écoule par le bas se trouve remplacée, dans la partie supérieure, par un volume égal d'air. L'air aspiré se dépouille complétement de son humidité en traversant les tubes. Lorsque le vase aspirateur s'est vidé d'eau, on pèse les tubes; leur augmentation de poids représente le poids de l'eau qui existait dans un volume d'air égal à la capacité de l'aspirateur.

Un procédé tout semblable a été employé par M. Schmeddink; mais j'ai reconnu que, pour obtenir des résultats exacts, il faut prendre des précautions particulières.

L'aspirateur dont je me suis servi est formé par un vase cylindrique en tôle galvanisée terminé par deux fonds coniques. Le fond supérieur porte deux tubulures : l'une centrale *a*, dans laquelle on engage hermétiquement un tube tt' qui fonctionne comme tube de Mariotte pour rendre l'écoulement constant; dans la seconde tubulure *b*, on adapte un thermomètre T, dont le réservoir occupe le milieu du vase. Le fond inférieur porte une seule tubulure avec un robinet gradué R; ce robinet porte un ajutage long de 1 décimètre, qui reste rempli d'eau à la fin de l'écoulement et empêche que l'air extérieur ne puisse entrer par la tubulure inférieure lorsque le vase s'est vidé.

Le tube de Mariotte porte un robinet *r* qui permet d'arrêter l'aspiration de l'air, et un tube en U rempli de ponce sulfurique, qui reste constamment fixé à l'appareil. Ce tube a pour objet d'empêcher la vapeur d'eau de parvenir de l'aspirateur jusqu'aux tubes desséchants tarés B et C.

Pour absorber l'humidité de l'air, je n'emploie que deux tubes en U de $0^{m},18$ de hauteur, et remplis de ponce sulfurique en fragments très-grossiers : les fragments fins opposeraient trop de résistance au passage du gaz, et l'air dans l'aspirateur ne présenterait plus la même force élastique que l'air extérieur.

Les deux tubes destinés à absorber complétement l'humidité de l'air présentent une longueur peu considérable ; j'ai cherché à les rendre aussi petits que possible, parce que j'attachais un grand intérêt à rendre cette méthode éminemment pratique et facile à employer dans toutes les expériences hygrométriques. L'expérience démontre d'ailleurs que ces deux tubes retiennent complétement l'humidité de l'air. Le premier tube absorbe ordinairement à lui seul toute l'eau, et il est rare que le second tube gagne 1 ou 2 milligrammes.

Je n'ai cependant pas regardé cette épreuve comme suffisante ; j'ai voulu reconnaître si, en mettant à la suite de ces deux premiers tubes plusieurs autres remplis de ponce sulfurique et plongés dans des mélanges réfrigérants, ces derniers tubes n'augmenteraient pas de poids. J'ai attaché à la suite du second tube taré un troisième tube qui a été plongé dans la glace, puis un quatrième qui a été placé dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium marquant — 30 degrés.

L'expérience a été faite comme à l'ordinaire ; on a placé ensuite les tubes 3 et 4 sous une cloche avec de la chaux vive, où on les a laissés pendant plusieurs heures pour qu'ils prissent exactement la température de l'air ambiant. On a reconnu qu'ils présentaient exactement le même poids qu'avant l'expérience. Le tube n° 1 avait pris $1^{gr},235$ d'eau ; le tube n° 2 n'avait rien pris. Ainsi le premier tube avait desséché complétement l'air.

J'ai fait une seconde expérience qui paraîtra encore plus concluante que celle-ci. J'ai attaché en avant du tube taré n° 1, un tube rempli d'éponge mouillée, et en avant de ce dernier tube, trois tubes en U, remplis de ponce sulfurique, ayant chacun 1 mètre de longueur ; le troisième de ces grands tubes ét[illegible] é dans un mélange de glace et de chlorure de ca[illegible] arrivait par conséquent parfaitement sec dan[illegible] ant l'éponge mouillée : là il *dissolvait une* [illegible] é d'humidité qu'il allait dé-

poser dans les tubes desséchants tarés.

	gr
Le tube à éponge mouillée a perdu, dans cette expérience...	0,767
Le tube desséchant, n° 1, a gagné........................	0,767
Le tube n° 2 a gagné..............	0

Ces expériences démontrent de la manière la plus évidente que le premier tube desséchant suffit, malgré ses petites dimensions, pour amener l'air à une dessiccation complète. Le tube n° 2 ne sert que comme témoin, et sous ce rapport il est bon de le conserver.

Je dirai en passant que je pense qu'en multipliant beaucoup les appareils destinés à absorber des gaz ou des vapeurs, dans l'espoir d'obtenir une absorption plus complète, on commet, dans les pesées, des erreurs beaucoup plus grandes que celles que l'on cherche à éviter. En effet, lorsque le volume des appareils absorbants est considérable, on ne peut plus négliger dans les pesées les changements qui surviennent dans la nature de l'air extérieur dans l'intervalle des deux pesées. Or, ces changements ne peuvent pas être déterminés avec quelque précision. La moindre différence entre la température de l'air extérieur et celle des appareils au moment de la pesée, différence impossible à éviter, occasionne une erreur sensible. Enfin, la surface vitreuse éminemment hygroscopique des appareils peut se couvrir d'une quantité d'humidité inégale dans les deux pesées.

Dans les expériences qui exigent une grande précision, l'expérimentateur devra chercher à réduire les appareils aux plus petites dimensions possibles au lieu de leur donner des dimensions trop considérables, comme on est disposé à le faire maintenant. La multiplication des appareils absorbants occasionne d'ailleurs de trop grandes résistances au passage du gaz, et il devient impossible de répondre de l'égalité de pression dans les diverses parties de l'appareil.

Pour obtenir un courant d'air saturé d'humidité à une température déterminée, j'ai employé d'abord deux tubes en U remplis d'éponge mouillée, qui étaient maintenus

plongés dans un grand vase rempli d'eau que l'on maintenait à une température constante. Un thermomètre était placé dans cette eau que l'on agitait continuellement. Un second thermomètre, très-sensible, était mastiqué dans le second tube à éponge, à l'endroit où sortait le gaz aspiré; il indiquait la température de ce gaz.

J'ai trouvé à cette disposition des inconvénients graves qui me l'ont fait abandonner. Lorsque l'air traverse l'appareil, il y a toujours une différence sensible entre le thermomètre situé dans le courant du gaz et celui qui est plongé dans l'eau du vase; de sorte qu'il devient difficile de répondre de la température du gaz et de son état de saturation. Pour obtenir des nombres constants, il est nécessaire de puiser l'air saturé dans un grand espace où l'air est sensiblement en repos. J'ai adopté la disposition suivante :

Un manchon en fer-blanc de 25 litres de capacité, *fig.* 2, fermé par en haut, est posé sur une grande assiette remplie d'eau; ce manchon porte trois tubulures. La tubulure supérieure *e* reçoit un thermomètre très-sensible dont le réservoir occupe à peu près le centre du vase. Dans la tubulure *f*, on engage le premier tube à ponce sulfurique, de telle façon que ce tube vienne puiser l'air au milieu du manchon; enfin, au moyen de la troisième tubulure *g*, on met le manchon en communication avec un ballon O rempli d'éponge mouillée que l'air est obligé de traverser avant de se rendre dans le manchon. Pour être plus certain de l'état de saturation de l'air, on a placé dans l'intérieur du manchon en fer-blanc un manchon en toile métallique, enveloppé intérieurement et extérieurement d'un linge mouillé baignant dans l'eau qui couvre le fond de l'assiette. Une petite ouverture *o*, pratiquée dans ce manchon, permet de puiser l'air au centre du vase, dans le voisinage du réservoir du thermomètre.

Cet appareil est disposé dans une chambre dont la température varie peu, et l'on ne commence une expérience que quelque temps après que l'appareil est monté.

On a fait varier à dessein la vitesse de l'écoulement, afin de s'assurer si celle-ci exerçait une influence réelle sur la quantité d'humidité trouvée. Deux expériences ont été faites à la même température : l'une avec un écoulement qui a duré 45 minutes; la seconde avec un écoulement qui a duré 3 heures. Le poids de l'eau a été trouvé exactement le même dans ces deux expériences.

Dans les expériences ordinaires, l'aspirateur se vidait en 1^h15^m à 1^h30^m. De cinq en cinq minutes, on lisait de loin avec une lunette le thermomètre placé dans le manchon, et l'on adoptait, comme température de l'air saturé, la moyenne des températures inscrites pendant la durée de l'expérience. Ces températures ne variaient d'ailleurs que très-peu, de 1 ou 2 dixièmes de degré au plus. Lorsque l'écoulement du vase venait à cesser, on attendait quelques minutes pour permettre à l'air de l'aspirateur de se mettre en équilibre de pression avec l'air extérieur, on fermait le robinet *r* et l'on notait au même instant le thermomètre T de l'aspirateur et le baromètre. On détachait ensuite les deux tubes absorbants, et on les pesait.

Je me suis servi, dans ces expériences, indifféremment de deux aspirateurs que je désignerai par n° 1 et n° 2. Ces aspirateurs ont été jaugés exactement par des pesées.

L'aspirateur n° 1 renfermait $58699^{gr},8$ d'eau à la température de $18°,93$; il renfermerait 58779 grammes d'eau avec la densité que celle-ci possède à la température de 4 degrés.

L'aspirateur n° 2 renfermait $57457^{gr},5$ d'eau à la température de $16°,62$; il renfermerait 57513 grammes d'eau à 4 degrés.

Nous admettrons 0,0000366 pour le coefficient de la dilatation cubique de la tôle.

Le volume des aspirateurs à la température de 0 degré est donc :

Pour le n° 1 ...... 58738 centimètres cubes.
Pour le n° 2....... 57480 centimètres cubes.

Pour obtenir la quantité d'eau contenue dans l'air saturé à o degré, j'ai employé la disposition suivante. Un tube en fer-blanc, *fig.* 3, de $0^m,55$ de long et de $0^m,10$ de diamètre, porte dans son axe un tube *ab* de $0^m,02$ de diamètre. Ce tube est ouvert à ses deux bouts; une tubulure latérale *cd* fait communiquer le tube *ab* avec l'air extérieur. C'est dans cette tubulure que l'on engage, au moyen d'un bouchon, le premier tube à ponce sulfurique. Le tube *ab* est bouché en *a*. On remplit le manchon avec de la glace pilée; l'eau qui provient de la fusion de la glace s'écoule par le robinet *r*.

Lorsque l'aspirateur fonctionne, l'air extérieur est aspiré à travers la glace qui le ramène à o degré; il pénètre dans le tube *ab* par l'orifice inférieur *b*, et de là il se rend dans les tubes desséchants par la tubulure *cd*.

Soient :

t, la température moyenne de l'air pendant l'expérience;

f, la force élastique de la vapeur d'eau à saturation correspondant à cette température;

t', la température de l'aspirateur à la fin de l'expérience;

f', la force élastique correspondante de la vapeur à saturation;

H, la hauteur barométrique réduite à o degré à la fin de l'expérience;

α, le coefficient de dilatation de l'air;

k, celui de la tôle;

V_0, le volume de l'aspirateur à o degré.

Le volume de l'aspirateur à la température t' sera $V_0(1+kt')$: c'est le volume de l'air aspiré quand il remplit l'aspirateur; mais ce volume d'air est saturé de vapeur d'eau; par suite, l'air seul ne supporte qu'une pression $H-f'$; lorsque ce même air se trouve dans le manchon, il exerce une force élastique $H-f$. Ainsi son volume est, dans ce dernier cas,

$$V_0(1+kt').\frac{H-f'}{H-f}.$$

La température de cet air est t quand il est dans le manchon, t' quand il est dans l'aspirateur ; par conséquent, son volume, dans des circonstances identiques à celles qui existent dans le manchon, est

$$V_0(1+kt').\frac{H-f'}{H-f}.\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'}.$$

Si nous désignons par ω le poids du centimètre cube d'air à 0 degré et sous la pression de $0^m,760$, et par δ la densité de la vapeur d'eau prise par rapport à celle de l'air, en supposant que la vapeur d'eau à saturation dans l'air suive la même loi de dilatation et de pression que l'air, nous aurons pour le poids de la vapeur d'eau qui se trouvait dans ce volume d'air,

$$V_0(1+kt').\frac{H-f'}{H-f}.\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'}.\omega\delta\frac{1}{(1+\alpha t)}.\frac{f}{760},$$

ou

$$V_0(1+kt').\frac{H-f'}{H-f}.\frac{1}{1+\alpha t'}.\omega\delta\frac{f}{760}.$$

En égalant cette expression aux poids trouvés par l'expérience, on aura une série d'équations par lesquelles on déterminera δ, et l'on pourra s'assurer si cette valeur est constante pour toutes les températures.

J'ai préféré calculer au moyen de cette formule le poids de la vapeur qui doit se trouver dans l'air, en supposant $\delta = 0,622$, c'est-à-dire égale à la densité théorique, et comparer ce poids à celui que l'on a obtenu par la pesée directe.

Le tableau suivant renferme tous les résultats qui ont été obtenus. Les expériences à 0 degré (de 1 à 9) ont été faites dans la glace, comme il a été dit page 156 ; les expériences de 10 à 16 ont été faites dans une cave dont la température variait très-peu ; toutes les autres ont été faites à la température de l'air ambiant dans les diverses saisons de l'année.

	NUMÉRO de l'aspirateur.	BAROMÈTRE à la fin de l'expér. H_0.	TEMPÉRAT. finale dans l'aspirateur. θ.	TEMPÉRAT. de l'espace saturé. t.	POIDS DE LA VAPEUR observé. P.	POIDS DE LA VAPEUR calculé. P'.	DIFFÉR.
		mm	o	o	gr	gr	gr
1	2	745,00	6,75	0,00	0,271	0,2737	—0,003
2	"	744,76	7,31	0,00	0,273	0,2730	0,000
3	"	748,80	7,14	0,00	0,269	0,2732	—0,004
4	"	748,76	8,87	0,00	0,268	0,2712	—0,003
5	"	748,77	7,76	0,00	0,273	0,2725	0,000
6	"	740,83	7,97	0,00	0,272	0,2722	0,000
7	"	740,65	8,18	0,00	0,273	0,2720	+0,001
8	"	744,19	7,44	0,00	0,272	0,2729	—0,001
9	"	745,74	7,42	0,00	0,271	0,2729	—0,002
10	1	752,79	15,02	14,81	0,734	0,7437	—0,010
11	"	753,72	14,89	14,67	0,731	0,7377	—0,007
12	"	754,72	14,82	14,65	0,731	0,7367	—0,006
13	"	757,60	14,49	14,38	0,721	0,7248	—0,004
14	"	755,51	14,62	14,54	0,726	0,7319	—0,006
15	"	747,27	14,23	14,10	0,710	0,7123	—0,002
16	"	747,99	14,29	14,29	0,720	0,7212	—0,001
17	"	752,38	6,14	5,85	0,424	0,4236	0,000
18	"	751,94	5,79	6,48	0,439	0,4431	—0,004
19	"	756,19	6,75	6,63	0,441	0,4447	—0,004
20	"	756,75	7,54	7,48	0,464	0,4711	—0,007
21	"	754,75	7,05	7,22	0,459	0,4637	—0,005
22	"	754,51	7,10	7,53	0,472	0,4736	—0,002
23	"	748,08	7,03	6,64	0,441	0,4456	—0,005
24	"	763,06	14,12	13,20	0,666	0,6718	—0,006
25	"	765,76	13,40	12,88	0,653	0,6598	—0,007
26	2	755,36	21,07	19,77	0,965	0,9723	—0,007
27	"	757,91	20,56	19,16	0,930	0,9376	—0,007
28	1	762,02	20,19	18,93	0,941	0,9423	—0,001
29	"	760,69	20,04	18,93	0,943	0,9431	0,000
30	2	759,99	19,89	18,97	0,922	0,9293	—0,007
31	"	758,15	20,37	18,84	0,918	0,9196	—0,002
32	2	758,17	19,91	19,00	0,926	0,9310	—0,005
33	"	751,75	22,89	20,57	1,010	1,0133	—0,003
34	"	753,53	22,30	21,52	1,072	1,0791	—0,007

	NUMÉRO de l'aspirateur.	BAROMÈTRE à la fin de l'expér. H_0.	TEMPÉRAT. finale dans l'aspirateur. θ.	TEMPÉRAT. de l'espace saturé. t.	POIDS DE LA VAPEUR observé. P.	POIDS DE LA VAPEUR calculé. P'.	DIFFÉR.
		mm	o	o	gr	gr	gr
35	1	753,63	21,91	21,56	1,104	1,1079	—0,004
36	"	760,66	21,43	20,33	1,020	1,0276	—0,008
37	2	760,25	21,31	20,42	1,008	1,0121	—0,004
38	"	756,48	21,35	20,32	0,999	1,0054	—0,006
39	1	756,03	20,76	20,46	1,031	1,0398	—0,009
40	2	761,21	19,80	24,27	1,285	1,2977	—0,012
41	"	761,04	20,01	25,46	1,393	1,3952	—0,002
42	1	764,30	20,71	20,52	1,041	1,0440	—0,003
43	"	764,82	20,85	20,43	1,031	1,0374	—0,006
44	"	764,10	20,83	20,75	1,058	1,0586	—0,001
45	2	757,80	21,60	21,40	1,072	1,0752	—0,003
46	"	756,35	21,57	21,55	1,083	1,0855	—0,002
47	1	752,05	24,80	24,93	1,342	1,3456	—0,004
48	"	752,07	24,50	24,17	1,280	1,2880	—0,008
49	"	752,38	24,18	23,42	1,227	1,2380	—0,011
50	"	752,13	24,10	23,37	1,220	1,2338	—0,013
51	"	758,20	27,27	26,94	1,486	1,4730	+0,013
52	"	758,20	26,89	26,74	1,442	1,4500	—0,008
53	"	761,91	25,63	25,11	1,315	1,3279	—0,013
54	"	761,21	25,91	25,91	1,382	1,3919	—0,010
55	"	750,12	26,74	26,28	1,407	1,4179	—0,011
56	"	749,06	24,61	24,05	1,239	1,2489	—0,010
57	"	749,97	24,99	24,31	1,257	1,2673	—0,010
58	"	750,46	24,84	24,77	1,292	1,3066	—0,014
59	"	753,98	24,14	23,11	1,167	1,1801	—0,013
60	"	753,52	24,19	24,49	1,247	1,2602	—0,013
61	"	752,91	24,61	24,83	1,296	1,3117	—0,015
62	"	753,12	24,46	24,82	1,296	1,3122	—0,016
63	"	755,81	23,23	22,59	1,139	1,1487	—0,011
64	"	755,68	23,50	23,34	1,191	1,2022	—0,011
65	"	755,15	23,72	23,80	1,225	1,2358	—0,011
66	"	757,32	24,16	24,18	1,248	1,2625	—0,014
67	"	757,62	23,86	23,85	1,223	1,2383	—0,015
68	"	761,96	22,65	22,44	1,130	1,1414	—0,011

On voit dans ce tableau que tous les nombres calculés sont un peu plus forts que ceux qui ont été trouvés par l'expérience directe, et cela sensiblement de la même fraction du poids total. Cette fraction est très-petite, elle s'élève à un centième environ. On peut conclure de là que les densités de la vapeur aqueuse à saturation dans l'air aux basses températures peuvent être calculées d'après la loi de Mariotte, et que le rapport du poids d'un volume de cette vapeur à celui d'un pareil volume d'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression, est un peu plus faible que la densité théorique de la vapeur aqueuse.

Il est vrai que l'on peut expliquer d'une autre manière la différence qui existe entre les poids de la vapeur calculés et ceux trouvés par l'expérience. On peut admettre que la densité de la vapeur d'eau à saturation dans l'air est la même que celle que nous avons trouvée dans le vide $=0,622$, mais que les forces élastiques de la vapeur que j'ai prises dans ma Table des tensions de la vapeur dans le vide sont trop fortes d'une petite quantité; ce qui s'accorderait avec ce que nous avons trouvé plus haut (page 137) dans les expériences sur les forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation dans l'air.

J'ai cherché à obtenir par la même méthode les densités de la vapeur d'eau à saturation dans l'air pour des températures plus élevées que les températures atmosphériques; mais les résultats ne présentent plus les mêmes garanties d'exactitude. Il est en effet très-difficile, dans ce cas, de maintenir la température stationnaire au milieu du courant d'air, et comme les forces élastiques varient beaucoup plus rapidement avec la température, la moindre erreur dans l'appréciation de la température amène des erreurs notables dans la valeur calculée de la densité.

L'appareil que j'ai employé est représenté *fig.* 4. L'air aspiré du dehor [illegible] d'abord un ballon renfermant de l'eau que l'on [illegible] mpérature voisine de celle à

laquelle on veut faire l'expérience, il passe ensuite à travers un tube en fer-blanc ABC, puis il se rend dans un large cylindre V dans lequel se trouve un manchon en toile métallique, recouvert d'un linge maintenu humide par une couche d'eau qui recouvre le fond de ce cylindre. Le tube ABC ainsi que le cylindre V sont soudés d'une manière invariable dans l'intérieur d'un vase en tôle rempli d'eau. Cette eau est préalablement portée à la température à laquelle on veut faire une détermination, on l'agite continuellement pendant l'expérience, la température étant rendue sensiblement stationnaire au moyen d'une lampe placée au-dessous du vase. Le premier tube desséchant vient puiser l'air au milieu du cylindre dans le voisinage du réservoir du thermomètre.

Au moment où l'aspiration commence, le thermomètre intérieur descend de plusieurs dixièmes de degré. Cette circonstance, que je n'ai pas trouvé moyen d'éviter complétement, est très-fâcheuse. Le refroidissement qui survient ainsi dans l'air au-dessous de la température de l'eau ambiante, occasionne nécessairement la précipitation d'une partie de la vapeur qui, suspendue dans l'air à l'état de brouillard, peut être entraînée dans les tubes tarés. Aussi observe-t-on constamment un dépôt de rosée dans la partie du premier tube desséchant qui se trouve comprise dans l'intérieur du vase plein d'eau.

Voici quelques nombres qui ont été obtenus de cette manière.

NUMÉRO de l'aspirateur.	BAROMÈTRE à la fin de l'expér. H_0.	TEMPÉRAT. finale dans l'aspirateur. θ.	TEMPÉRAT. de l'espace saturé. t.	POIDS DE LA VAPEUR observé. P.	calculé. P′.	DIFFÉRENCE.
	mm	o	o	gr	gr	gr
1.	757,45	11,58	22,99	1,276	1,273	+ 0,003
"	757,64	11,81	26,84	1,614	1,611	+ 0,003
"	757,89	12,11	28,78	1,837	1,811	+ 0,026
"	756,00	12,29	33,98	2,481	2,468	+ 0,013
"	755,88	12,10	33,56	2,423	2,410	+ 0,013
"	751,25	11,78	42,24	4,045	4,001	+ 0,044
"	754,13	12,70	45,05	4,696	4,679	+ 0,017

On voit que les poids de vapeur trouvés par l'expérience sont un peu plus forts que ceux que l'on détermine par le calcul. Cela tient certainement à l'entraînement des gouttelettes liquides, mais les différences atteignent rarement $\frac{1}{100}$ de la quantité totale.

Quoi qu'il en soit, on voit qu'en prenant pour base ma Table des forces élastiques de la vapeur aqueuse dans le vide, et admettant que la densité de la vapeur est constamment égale à 0,622, celle de l'air dans les mêmes circonstances étant 1, le poids de la vapeur d'eau calculé ne peut différer de la quantité réelle que d'une fraction très-petite, un centième environ.

Les expériences que je viens de décrire peuvent être considérées comme confirmant d'une manière complète l'exactitude de ma Table des forces élastiques de la vapeur d'eau dans les basses températures. On peut s'assurer qu'en calculant ces expériences avec les anciennes Tables adoptées par les physiciens, on obtient des résultats très-discordants. Les expériences que j'ai faites sur la densité de la vapeur d'eau, et que je viens de décrire, datent de plusieurs années, et c'est en cherchant à les calculer avec les anciennes

Tables que j'ai reconnu la nécessité de faire de nouvelles déterminations des forces élastiques de la vapeur d'eau dans les basses températures.

DEUXIÈME PARTIE.

Des procédés employés pour déterminer la fraction de saturation de l'air.

Je distinguerai quatre méthodes principales au moyen desquelles on peut obtenir cette détermination :

1°. La méthode chimique;

2°. La méthode fondée sur les indications des hygromètres formés par des substances organiques qui s'allongent par l'humidité;

3°. La méthode de l'hygromètre à condensation;

4°. La méthode du psychromètre, c'est-à-dire celle qui est fondée sur l'observation des températures données simultanément par deux thermomètres, l'un à boule sèche, l'autre à boule mouillée.

I. — *Méthode chimique.*

J'ai peu de chose à dire sur la méthode chimique, après les détails dans lesquels je suis entré, pages 150 et suivantes, pour expliquer les expériences que j'ai faites dans le but de déterminer le poids de l'eau que l'air renferme lorsqu'il est saturé. Lorsqu'on emploie cette méthode pour déterminer la quantité d'humidité qui existe dans l'air en un point donné, il faut, au moyen d'un long tube, chercher l'air en ce point et l'amener par aspiration dans les tubes desséchants. On place dans ce même point un thermomètre très-sensible que l'on observe de cinq en cinq minutes, de loin, avec une lunette. Les variations de température sont, en général, plus grandes et plus promptes que celles que l'on observe dans les expériences faites avec le manchon, page 154, et il sera

souvent nécessaire de faire marcher plus rapidement l'écoulement de l'aspirateur.

La méthode chimique ne donne pas la quantité d'humidité qui existe dans l'air à un moment déterminé, mais bien la quantité moyenne que l'air renfermait pendant la durée de l'expérience. Cette méthode est, du reste, tout à fait rigoureuse, et elle est très-utile pour étudier la marche des autres hygromètres. Nous en verrons des exemples lorsque nous nous occuperons du psychromètre. Mais elle est trop embarrassante, et elle exige une manipulation trop longue pour qu'on puisse l'employer souvent dans les observations météorologiques.

Il y aurait un grand intérêt à déterminer par cette méthode la quantité d'eau qui se trouve en suspension dans les brouillards des diverses espèces, et dans les nuages orageux ou autres dans lesquels les voyageurs se trouvent souvent enveloppés au sommet des hautes montagnes. En retranchant de la quantité totale d'humidité trouvée celle qui pourrait exister dans cet air à l'état de saturation pour la température observée, on aura la quantité d'eau qui se trouve en suspension dans le nuage à l'état globulaire ou vésiculaire. Pour ce genre d'observations, l'air aspiré devra pénétrer immédiatement dans les tubes desséchants, et le long tube de communication sera interposé entre ces derniers tubes et l'aspirateur.

II. — *Des hygromètres formés par des substances organiques ou hygromètres par absorption.*

Un grand nombre de substances organiques s'allongent d'une manière très-sensible quand la quantité d'humidité augmente dans l'air, et se rétrécissent quand l'humidité diminue. On a utilisé cette propriété pour construire des instruments qui indiquent immédiatement le degré d'humidité de l'air. On a proposé, pour cet objet, les substances les plus variées; mais ces instruments étaient plutôt des

hygroscopes que des hygromètres : ils étaient privés d'une qualité essentielle, celle d'être comparables; aussi n'a-t-on pas tardé à les abandonner.

L'hygromètre à cheveu a seul échappé à l'oubli général, grâce à la persévérance de son inventeur, qui fit des expériences nombreuses pour rendre cet instrument comparable, et pour lui donner une graduation d'après laquelle on pût calculer la fraction de saturation de l'air.

L'hygromètre de Saussure a joui, pendant les premières années, d'une grande faveur parmi les physiciens; mais les objections ne tardèrent pas à arriver. On reprocha à l'instrument son extrême fragilité et les dérangements qu'il éprouvait avec le temps dans sa graduation. Quelques physiciens prétendirent même que le cheveu perdait complétement sa sensibilité en peu de temps. Il convient d'ajouter qu'après la mort de Saussure, les artistes ont bientôt perdu les traditions de cet habile physicien, et qu'ils ont souvent mis de côté ses prescriptions les plus importantes.

Cependant l'hygromètre de Saussure présente, pour les observations météorologiques, de si grands avantages sur les autres méthodes hygrométriques que, malgré des préventions très-fortes que j'avais contre cet instrument, je n'ai pas hésité à faire des expériences nombreuses pour m'assurer jusqu'à quel point il pouvait donner des indications précises.

Je rappellerai en peu de mots les prescriptions de Saussure pour la construction de l'hygromètre à cheveu.

On doit choisir des cheveux fins, doux, et non crépus, coupés sur une tête vivante et saine. Pour les dégraisser, on en place un petit paquet de la grosseur d'un tuyau de plume dans un petit linge que l'on coud, et on les fait bouillir dans un matras à long col avec 1 litre d'eau et 10 grammes de carbonate de soude cristallisé. On soutient l'ébullition pendant 30 minutes; on retire ensuite le sac qui renferme les cheveux, et on les lave en les faisant bouillir à deux re-

prises, pendant quelques minutes, dans de l'eau pure. On découd la toile, et, après en avoir retiré les cheveux, on les agite en divers sens dans un grand vase rempli d'eau froide, pour achever de les laver et pour les détacher les uns des autres; enfin, on les suspend et on les laisse sécher à l'air.

Les cheveux bien lessivés sont nets, doux, brillants, transparents, et bien détachés les uns des autres.

Le poids qui tend le cheveu ne doit pas dépasser $0^{gr},2$ (1). Saussure observe qu'un cheveu qui est seulement chargé de $0^{gr},6$ marche d'abord assez régulièrement, mais qu'il s'étire au bout de quelque temps, et que l'instrument devient irrégulier.

La longueur du cheveu, dans les hygromètres portatifs ordinaires, est de 24 centimètres. Le diamètre de la poulie sur laquelle s'enroule le cheveu doit avoir 5 millimètres environ.

On prend le point de l'humidité extrême en plaçant l'instrument sous une cloche dont les parois sont mouillées.

Pour obtenir le point de sécheresse extrême, Saussure recommande de saupoudrer de sel de tartre (bitartrate de potasse) une feuille de tôle courbée en cylindre et chauffée au rouge; la feuille de tôle se couvre ainsi d'une couche de carbonate de potasse très-avide d'humidité. On place ce cylindre sous une cloche bien sèche, et l'on suspend l'hygromètre au milieu.

L'intervalle entre le point de sécheresse extrême et celui d'humidité extrême est divisé en 100 degrés.

Les constructeurs actuels suivent assez exactement les prescriptions de Saussure pour les dimensions des diverses

(1) Pour que le poids destiné à tendre le cheveu puisse être aussi faible que l'indique Saussure, il faut que le système mobile de la poulie et de l'aiguille soit beaucoup plus léger que ne le font ordinairement les artistes.

parties de l'appareil; mais ils chargent beaucoup plus le cheveu. Ainsi, le petit poids s'élève souvent à $1^{gr},8$, ce qui est plus que trois fois le poids maximum indiqué par Saussure. Cette circonstance est très-fâcheuse; elle contribue certainement pour beaucoup aux irrégularités que l'on reproche à l'hygromètre à cheveu.

Je n'ai rien trouvé d'essentiel à changer à la construction de Saussure; je crois seulement qu'il vaut mieux dégraisser les cheveux en les laissant séjourner pendant vingt-quatre heures dans un tube rempli d'éther. On conserve ainsi aux cheveux toute leur solidité, et ils acquièrent à peu près la même sensibilité que s'ils étaient dégraissés par la dissolution bouillante de carbonate de soude.

Je prends le point de sécheresse en plaçant l'hygromètre dans un vase cylindrique à pied, au fond duquel se trouve une couche épaisse d'acide sulfurique concentré, et je ferme hermétiquement l'ouverture supérieure du vase, au moyen d'une plaque de verre, rodée et enduite de suif. J'ai reconnu que l'acide sulfurique concentré amène plus rapidement la dessiccation complète que la chaux vive ou le chlorure de calcium, et l'aiguille décrit 2 ou 3 degrés de plus. Dans les instruments que j'emploie, la graduation du cadran est arbitraire, et je transforme, par le calcul, les degrés observés en degrés hygrométriques.

Les degrés de l'hygromètre n'indiquent pas immédiatement les fractions de saturation. Pour obtenir ces dernières, il faut déterminer, par des expériences directes, les relations qui existent entre les divers degrés de l'hygromètre et les fractions de saturation. Saussure avait déjà cherché à construire une Table de cette nature. Plus tard, MM. Dulong, Gay-Lussac et Melloni se sont occupés du même sujet, et ont déterminé les éléments de ces Tables par des procédés différents; mais toutes ces Tables se rapportent à un hygromètre particulier, à celui qui a été employé par l'expérimentateur, et il reste à décider si les instruments

construits par les artistes, dans des conditions souvent très-différentes, sont comparables entre eux par cela seul que l'on a déterminé leurs points fixes d'une manière identique. Saussure affirme qu'il n'a jamais observé de différences plus grandes que 3 ou 4 degrés entre deux hygromètres construits d'après sa méthode. En admettant ce fait comme exact pour des instruments construits avec le plus grand soin, et dans des conditions parfaitement identiques, comme ceux de Saussure, on conviendra que la chose est moins certaine pour les instruments que l'on trouve chez les constructeurs.

Les premières questions que je me suis posées sont celles-ci :

1°. Les hygromètres construits avec la même espèce de cheveux, et qui ont été dégraissés dans la même opération, sont-ils rigoureusement comparables?

2°. Les hygromètres construits avec des cheveux différents, mais dégraissés dans une même opération, sont-ils comparables ?

3°. Enfin, les hygromètres construits avec des cheveux d'espèces différentes, dégraissés dans des opérations différentes, ou par des procédés différents, sont-ils encore comparables?

Pour résoudre la première de ces questions, j'ai observé, dans des circonstances très-variées, un grand nombre d'hygromètres à cheveu, nouvellement construits, que M. Bunten a bien voulu mettre à ma disposition pour cet usage. Tous ces hygromètres portaient des cheveux de même espèce, qui avaient été dégraissés dans une même opération.

Une première série d'observations a été faite, à l'air libre, sur trois de ces hygromètres, et sur un quatrième hygromètre, fort ancien, construit par Paul, de Genève, et appartenant au cabinet de physique du Collége de France. Ces quatre instruments ont été réglés simultanément dans les mêmes vases pour leurs points fixes.

Le tableau n° I renferme leurs indications simultanées :

TABLEAU N° I.

HYGROMÈTRES DE BUNTEN.			HYGROMÈTRE de Paul.
N° 1.	N° 2.	N° 3.	
72°,0	71°,4	72°,7	60°,9
71,7	71,0	72,7	60,9
75,9	74,8	75,0	64,4
79,1	78,0	77,6	67,1
80,3	79,5	78,4	71,2
77,0	76,7	75,0	71,8
74,8	75,0	74,2	65,6
71,6	71,9	71,1	62,9
75,7	75,7	74,8	66,1
78,0	78,1	77,0	68,6
81,4	80,9	80,3	72,3
80,6	80,3	78,5	71,6
87,6	87,2	85,0	78,6
88,8	88,8	86,3	79,9
90,0	90,0	87,5	82,5
89,1	89,1	87,5	81,7
90,2	90,0	88,3	83,3
86,4	85,2	86,7	80,7
91,6	91,3	88,9	84,1
88,8	87,9	85,2	81,1

Une seconde série d'observations a été faite sur trois autres hygromètres de M. Bunten et sur le même hygromètre de Paul, en plaçant les quatre hygromètres dans un vase cylindrique en verre fermant hermétiquement, et renfermant une couche d'acide sulfurique plus ou moins étendue d'eau. On a obtenu ainsi les résultats renfermés dans le tableau n° II.

TABLEAU N° II.

HYGROMÈTRES DE BUNTEN.			HYGROMÈTRE de Paul.
4.	5.	6.	
°	°	°	°
10,2	12,0	11,3	10,4
23,0	23,9	23,6	17,5
35,9	38,1	36,2	27,4
55,6	57,6	55,6	42,6
67,3	69,5	66,8	52,0
75,8	77,6	75,1	60,3
82,4	83,6	81,8	66,9
84,8	86,2	84,1	70,0
92,6	93,8	92,4	81,8
98,4	99,5	98,4	92,6

Enfin, cinq hygromètres de M. Bunten, différents des précédents, mais montés avec la même sorte de cheveux, ont été placés simultanément dans un même bocal en verre dans lequel on a versé successivement des mélanges d'acide sulfurique et d'eau en proportions variables. On a obtenu les nombres inscrits dans le tableau n° III.

TABLEAU N° III.

HYGROMÈTRES DE BUNTEN.				
7.	8.	9.	10.	11.
°	°	°	°	°
21,1	19,9	18,7	21,3	20,7
41,1	41,3	39,4	42,2	41,1
58,4	58,3	56,2	59,5	58,6
66.3	67,3	65,1	68,7	67,9
79,3	[illegible]	78,5	82,2	81,4
89,1		[illegible]	91,5	91,1
94,2			96,0	95,6

On voit, par ces tableaux, que les hygromètres de M. Bunten ont marché d'accord d'une manière satisfaisante; le plus grand écart ne s'élève, en effet, qu'à 3 degrés. On remarquera également que, lorsqu'un des hygromètres présente un degré plus élevé qu'un autre, une différence dans le même sens se maintient dans toutes les autres observations.

Je conclus de là que *les hygromètres construits avec des cheveux de même espèce, dégraissés dans la même opération, ne marchent pas rigoureusement d'accord, mais que cependant ils ne s'éloignent pas assez pour que, dans la plupart des observations, on ne puisse les regarder comme comparables.*

Mais si l'on compare, dans les tableaux I et II, les nombres indiqués par l'hygromètre de Paul avec ceux des hygromètres Bunten, on trouve des différences tellement grandes, qu'il est impossible de regarder ces instruments comme comparables, même dans les observations où l'on se contenterait d'approximations grossières.

On objectera que l'hygromètre de Paul était fort ancien, et par suite que le cheveu s'était altéré. Il m'est impossible de décider si cet hygromètre présentait, dans les premiers temps de sa construction, une marche identique avec celle que nous observons maintenant; mais je puis assurer que cet instrument est aussi sensible et aussi régulier dans ses indications qu'aucun des hygromètres de construction moderne que j'ai eu occasion d'examiner.

En tous cas, cette seule observation prouve que *des hygromètres construits avec des cheveux de nature différente et préparés de diverses manières, peuvent présenter des différences très-grandes dans leurs indications, lors même qu'ils s'accordent aux points fixes.*

Cette inégalité dans la marche dépend probablement, en grande partie, de la manière dont le cheveu a été préparé, peut-être aussi du service plus ou moins long qu'il a fait sur

l'appareil. Je me suis assuré, en effet, que des cheveux de nature très-différente, mais lessivés dans une même opération, ne présentent pas de grandes irrégularités dans leur marche.

Cinq espèces de cheveux, aussi différents que possible par leur couleur et leur degré de finesse, ont été dégraissés dans une même opération, en suivant exactement les prescriptions de Saussure. On les a montés sur des cadres semblables, et l'on a déterminé leurs points fixes simultanément dans le même vase. On a placé ensuite ces instruments dans un vase renfermant successivement des dissolutions plus ou moins concentrées d'acide sulfurique.

HYGROMÈTRES DE BUNTEN.				
12.	13.	14.	15.	16.
19°,6	23°,4	24°,4	21°,9	21°,5
51,3	54,6	55,0	54,2	53,3
63,4	67,3	67,0	68,3	67,6
77,8	80,6	80,4	80,7	80,3

Les hygromètres 13 et 14 ont marché parfaitement d'accord; les hygromètres 15 et 16 présentent la même concordance entre eux; l'hygromètre n° 12 a marqué constamment des nombres plus faibles. Les plus grandes différences entre les indications de ces cinq hygromètres s'élèvent à 5 degrés.

L'ensemble de ces observations démontre qu'il est impossible de calculer une Table unique qui s'applique exactement à tous les hygromètres, et il est à désirer que les observateurs aient à leur disposition un procédé simple qui leur permette de faire eux-mêmes la Table de leur hygromètre, et par lequel ils puissent vérifier la graduation de

leur instrument aussi souvent qu'ils le désireront. Le procédé que je vais décrire me paraît satisfaire parfaitement à ces conditions.

J'ai préparé des mélanges d'acide sulfurique et d'eau à proportions définies, de façon à produire les hydrates suivants :

$SO^3 + 2H^2O$, $SO^3 + 3H^2O$, $SO^3 + 4H^2O$,
$SO^3 + 5H^2O$, $SO^3 + 6H^2O$, $SO^3 + 8H^2O$,
$SO^3 + 10H^2O$, $SO^3 + 12H^2O$, $SO^3 + 18H^2O$.

Ces mélanges ont été vérifiés par une analyse chimique rigoureuse, et l'on a rectifié leur composition toutes les fois que l'analyse montrait qu'elle s'éloignait sensiblement de la composition cherchée. J'ai déterminé avec le plus grand soin les forces élastiques de la vapeur aqueuse donnée par ces dissolutions pour des températures comprises entre 0 degré et 50 degrés, en employant le procédé décrit page 286 de mon Mémoire sur les tensions de la vapeur d'eau. J'ai construit graphiquement les courbes données par ces expériences, et, au moyen de trois déterminations également espacées, j'ai déterminé les trois constantes qui entrent dans la formule $f = a_2 + a_1 6^t$.

J'ai obtenu de cette manière une formule d'interpolation pour chaque dissolution d'acide sulfurique. Je donne ici les éléments de ces formules, les déterminations prises sur la courbe graphique et qui ont servi à calculer les constantes, enfin les forces élastiques observées directement et celles que l'on déduit des formules par le calcul.

$SO^3 + 2H^2O$.

Données prises sur la courbe graphique.

°	mm
8	0,110
30	0,225
52	0,600

d'où l'on déduit

$\log a_1 = \bar{2},6028764$
$a_2 = 0,069925$
$\log 6^1 = 0,026712$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
o	mm	mm
8,48	0,11	0,112
16,83	0,16	0,139
25,09	0,17	0,184
33,51	0,26	0,262
41,90	0,35	0,392
52,39	0,68	0,685

$SO^3 + 3H^2O$.

Données prises sur la courbe graphique.

o	mm
7	0,43
26	1,19
45	3,53

d'où l'on déduit

$$\log a_1 = \bar{1},5629824$$
$$a_2 = +0,064$$
$$\log 6_1 = 0,0257050$$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
o	mm	mm
7,00	0,43	0,43
9,75	0,47	0,49
14,22	0,61	0,62
18,58	0,80	0,79
24,39	1,09	1,09
28,74	1,38	1,39
33,67	1,82	1,83
38,81	2,48	2,47
44,97	3,52	3,52

$SO^3 + 4H^2O$.

Données prises sur la courbe graphique.

o	mm
11	1,28
29	3,83
47	10,81

d'où

$$\log a_1 = 0,1666965$$
$$a_2 = -0,188$$
$$\log 6_1 = 0,0242948$$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
o	mm	mm
8,03	1,09	1,06
11,73	1,32	1,34
15,77	1,73	1,73
14,62	1,60	1,61
18,63	2,06	2,06
21,46	2,47	2,45
23,15	2,82	2,71
26,39	3,27	3,28
29,88	4,03	4,03
32,78	4,81	4,78
40,35	7,50	7,39
47,14	10,92	10,92

$SO^3 + 5H^2O$.

Données prises sur la courbe.

o	mm
7	1,51
24	4,82
41	13,67

$$\log a_1 = 0{,}2961165$$
$$a_2 = -0{,}467$$
$$\log b_1 = 0{,}0251243$$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
o	mm	mm
7,13	1,54	1,53
11,01	1,99	2,03
13,61	2,39	2,43
16,94	3,05	3,05
19,66	3,66	3,65
22,91	4,50	4,50
26,75	5,74	5,73
29,82	6,97	6,94
32,68	8,37	8,27
35,73	10,06	9,96
41,12	13,77	13,77

$SO^3 + 6H^2O$.

Données prises sur la courbe.

o	mm
11	3,24
23	6,98
35	14,40

$\log a_1 = 0,5798864$
$a_2 = -0,561$
$\log b_1 = 0,0247944$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
o	mm	mm
10,70	3,20	3,18
12,53	3,58	3,59
15,94	4,48	4,48
21,38	6,35	6,31
24,59	7,72	7,70
28,39	9,69	9,70
31,49	11,64	11,68
35,35	14,65	14,70
14,13	4,03	3,98
19,13	5,49	5,48

$SO^3 + 8H^2O$.

Données prises sur la courbe.

o	mm
4	2,95
19	7,98
34	19,85

$\log a_1 = 0,5680961$
$a_2 = -0,749$
$\log b_1 = 0,0248583$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
o	mm	mm
4,00	2,95	2,95
7,84	3,82	3,86
11,36	4,86	4,88
15,05	6,17	6,21
18,24	7,60	7,61
23,23	10,42	10,37
19,32	8,17	8,14
25,60	12,09	11,99
30,57	16,24	16,18
35,38	21,55	21,54

$SO^3 + 10 H^2O$.

Données prises sur la courbe.

°	mm
5	4,12
20	10,83
35	26,15

$$\log a_1 = 0,7184959$$
$$a_2 = -1,1099$$
$$\log b_1 = 0,0239024$$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
°	mm	mm
9,07	5,35	5,43
13,56	7,21	7,26
17,06	9,00	9,05
20,15	10,92	10,93
23,16	13,20	13,10
26,95	16,42	16,39
31,04	20,87	20,86
35,74	27,30	27,29
4,85	4,06	4,08

$SO^3 + 12 H^2O$.

Données prises sur la courbe.

°	mm
10	6,42
21	13,09
32	24,80

$$\log a_1 = 0,9458328$$
$$a_2 = -2,4074$$
$$\log b_1 = 0,0222205$$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
°	mm	mm
6,62	5,12	5,02
10,05	6,46	6,44
12,95	7,85	7,86
16,75	9,99	10,06
19,79	12,15	12,16
18,66	11,36	11,34
22,31	14,17	14,17
23,76	15,53	15,44
27,68	19,47	19,41
32,17	25,04	25,04

$SO^3 + 18 H^2O$.

Données prises sur la courbe.

°	mm
7	6,30
18	12,82
29	24,65

$$\log a_1 = 0,9034102$$
$$\alpha_1 = -1,70589$$
$$\log 6_1 = 0,0235212$$

Déterminations expérimentales.

Températures.	Forces élastiques observées.	Forces élastiques calculées.
°	mm	mm
5,79	5,80	5,79
8,43	6,95	6,94
12,39	8,96	9,01
16,01	11,28	11,33
17,02	12,05	12,07
20,99	15,37	15,37
25,59	20,27	20,21
28,94	24,62	24,56

J'ai construit, au moyen de ces formules, une Table générale qui renferme les tensions de la vapeur aqueuse données par ces différents mélanges d'acide sulfurique et d'eau pour chaque degré du thermomètre centigrade, depuis + 5 degrés jusqu'à + 35 degrés. A côté des tensions de chaque dissolution, j'ai placé, dans une colonne contiguë, les rapports de ces tensions à celles données par l'eau pure à la même température; en d'autres termes, les fractions de saturation produites par ces dissolutions.

Tableau comparatif des tensions de vapeur aqueuse données par l'eau pure et par des mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

TEMPÉRATURES.	EAU PURE.	$SO^3 + 2H^2O$.		$SO^3 + 3H^2O$.		$SO^3 + 4H^2O$.	
	Tensions.	Tensions.	Rapports.	Tensions.	Rapports.	Tensions.	Rapports.
°	mm	mm		mm		mm	
5	6,534	0,105	0,0161	0,388	0,0594	0,861	0,1318
6	6,998	0,106	0,0154	0,409	0,0584	0,922	0,1317
7	7,492	0,108	0,0147	0,430	0,0573	0,985	0,1315
8	8,017	0,110	0,0140	0,452	0,0564	1,053	0,1313
9	8,574	0,112	0,0133	0,476	0,0555	1,125	0,1312
10	9,165	0,115	0,0126	0,501	0,0546	1,200	0,1309
11	9,792	0,118	0,0121	0,527	0,0538	1,280	0,1307
12	10,457	0,121	0,0116	0,556	0,0531	1,364	0,1304
13	11,162	0,124	0,0112	0,586	0,0525	1,454	0,1303
14	11,908	0,127	0,0107	0,617	0,0518	1,548	0,1300
15	12,699	0,131	0,0103	0,651	0,0513	1,648	0,1298
16	13,536	0,135	0,0100	0,687	0,0507	1,753	0,1295
17	14,421	0,139	0,0097	0,725	0,0503	1,865	0,1293
18	15,357	0,144	0,0094	0,765	0,0498	1,983	0,1291
19	16,346	0,149	0,0091	0,808	0,0494	2,108	0,1289
20	17,391	0,154	0,0088	0,853	0,0491	2,241	0,1288
21	18,495	0,159	0,0086	0,901	0,0487	2,380	0,1287
22	19,659	0,165	0,0084	0,952	0,0484	2,528	0,1286
23	20,888	0,171	0,0082	1,006	0,0482	2,684	0,1285
24	22,184	0,177	0,0080	1,064	0,0479	2,849	0,1284
25	23,550	0,184	0,0078	1,125	0,0478	3,024	0,1284
26	24,988	0,191	0,0076	1,190	0,0476	3,209	0,1284
27	26,505	0,199	0,0074	1,258	0,0475	3,405	0,1284
28	28,101	0,207	0,0073	1,331	0,0474	3,611	0,1285
29	29,782	0,216	0,0072	1,408	0,0473	3,830	0,1286
30	31,548	0,225	0,0071	1,490	0,0472	4,061	0,1287
31	33,406	0,235	0,0070	1,577	0,0472	4,305	0,1289
32	35,359	0,245	0,0069	1,670	0,0472	4,564	0,1291
33	37,411	0,256	0,0068	1,767	0,0472	4,838	0,1293
34	39,565	0,268	0,0067	1,871	0,0473	5,127	0,1297
35	41,827	0,280	0,0067	1,981	0,0474	5,432	0,1299

Suite du *Tableau comparatif des tensions de vapeur aqueuse données par l'eau pure et par des mélanges d'acide sulfurique et d'eau.*

TEMPÉRATURES.	EAU PURE.	$SO^3 + 5H^2O$.		$SO^3 + 6H^2O$.		$SO^3 + 8H^2O$.	
	Tensions.	Tensions.	Rapports.	Tensions.	Rapports.	Tensions.	Rapports.
°	mm	mm		mm		mm	
5	6,534	1,294	0,1980	2,137	0,3271	3,168	0,4848
6	6,998	1,399	0,1999	2,296	0,3281	3,398	0,4856
7	7,492	1,510	0,2015	2,464	0,3289	3,643	0,4862
8	8,017	1,628	0,2031	2,641	0,3294	3,902	0,4867
9	8,574	1,753	0,2045	2,829	0,3299	4,176	0,4870
10	9,165	1,885	0,2057	3,029	0,3305	4,466	0,4873
11	9,792	2,025	0,2068	3,240	0,3309	4,773	0,4874
12	10,457	2,173	0,2078	3,463	0,3312	5,098	0,4875
13	11,162	2,331	0,2088	3,699	0,3314	5,443	0,4876
14	11,908	2,498	0,2098	3,950	0,3317	5,808	0,4877
15	12,699	2,674	0,2106	4,215	0,3319	6,194	0,4877
16	13,536	2,861	0,2114	4,495	0,3321	6,603	0,4878
17	14,421	3,059	0,2121	4,793	0,3324	7,036	0,4879
18	15,357	3,270	0,2129	5,107	0,3328	7,495	0,4880
19	16,346	3,492	0,2135	5,440	0,3328	7,980	0,4881
20	17,391	3,728	0,2145	5,792	0,3329	8,494	0,4882
21	18,495	3,977	0,2152	6,166	0,3331	9,039	0,4882
22	19,659	4,243	0,2157	6,561	0,3337	9,615	0,4888
23	20,888	4,523	0,2164	6,979	0,3342	10,226	0,4894
24	22,184	4,820	0,2173	7,422	0,3345	10,872	0,4900
25	23,550	5,135	0,2180	7,892	0,3351	11,557	0,4904
26	24,988	5,469	0,2189	8,388	0,3357	12,282	0,4915
27	26,505	5,822	0,2196	8,914	0,3363	13,050	0,4924
28	28,101	6,197	0,2205	9,471	0,3370	13,862	0,4933
29	29,782	6,594	0,2214	10,060	0,3378	14,723	0,4944
30	31,548	7,014	0,2223	10,684	0,3387	15,635	0,4956
31	33,406	7,459	0,2232	11,345	0,3396	16,600	0,4969
32	35,359	7,933	0,2243	12,045	0,3406	17,622	0,4984
33	37,411	8,432	0,2254	12,785	0,3417	18,704	0,4999
34	39,565	8,962	0,2265	13,569	0,3429	19,850	0,5017
35	41,827	9,524	0,2277	14,400	0,3443	21,063	0,5036

Suite et fin du *Tableau comparatif des tensions de vapeur aqueuse données par l'eau pure et par des mélanges d'acide sulfur. et d'eau.*

TEMPÉRATURES.	EAU PURE.	$SO^3 + 10H^2O$.		$SO^3 + 12H^2O$.		$SO^3 + 18H^2O$.	
	Tensions.	Tensions.	Rapports.	Tensions.	Rapports.	Tensions.	Rapports.
5°	6,534 mm	4,120 mm	0,6305	4,428 mm	0,6777	5,478 mm	0,8384
6	6,998	4,416	0,6310	4,787	0,6841	5,879	0,8401
7	7,492	4,718	0,6311	5,164	0,6892	6,300	0,8409
8	8,017	5,059	0,6309	5,562	0,6935	6,745	0,8413
9	8,574	5,408	0,6307	5,980	0,6974	7,216	0,8416
10	9,165	5,777	0,6303	6,420	0,7005	7,712	0,8414
11	9,792	6,166	0,6297	6,883	0,7029	8,237	0,8412
12	10,457	6,578	0,6290	7,371	0,7049	8,790	0,8406
13	11,162	7,013	0,6283	7,885	0,7064	9,374	0,8398
14	11,908	7,473	0,6276	8,425	0,7075	9,991	0,8390
15	12,699	7,958	0,6268	8,995	0,7083	10,641	0,8379
16	13,536	8,471	0,6257	9,592	0,7086	11,329	0,8370
17	14,421	9,014	0,6248	10,222	0,7088	12,054	0,8359
18	15,357	9,586	0,6238	10,885	0,7088	12,820	0,8348
19	16,346	10,191	0,6234	11,583	0,7086	13,628	0,8337
20	17,391	10,831	0,6227	12,317	0,7082	14,482	0,8327
21	18,495	11,506	0,6223	13,090	0,7078	15,383	0,8317
22	19,659	12,220	0,6216	13,904	0,7073	16,334	0,8309
23	20,888	12,974	0,6209	14,760	0,7066	17,338	0,8300
24	22,184	13,771	0,6207	15,661	0,7059	18,397	0,8293
25	23,550	14,613	0,6204	16,610	0,7053	19,516	0,8287
26	24,988	15,503	0,6204	17,608	0,7047	20,697	0,8283
27	26,505	16,443	0,6203	18,659	0,7040	21,944	0,8279
28	28,101	17,436	0,6205	19,765	0,7034	23,260	0,8277
29	29,782	18,485	0,6208	20,929	0,7027	24,650	0,8277
30	31,548	19,594	0,6211	22,154	0,7022	26,117	0,8278
31	33,406	20,765	0,6216	23,443	0,7018	27,666	0,8282
32	35,359	22,003	0,6223	24,800	0,7014	29,300	0,8286
33	37,411	23,311	0,6231	26,228	0,7011	31,025	0,8293
34	39,565	24,692	0,6241	27,732	0,7009	32,847	0,8302
35	41,827	26,152	0,6252	29,314	0,7008	34,770	0,8313

Voici maintenant l'usage de cette Table pour la graduation de l'hygromètre à cheveu :

On note sur l'hygromètre le point de l'humidité extrême. Quant au point de l'extrême sécheresse, je le rejette entièrement comme inutile à déterminer, car on n'a jamais occasion d'en approcher dans les observations. Je regarde d'ailleurs le point auquel s'arrête l'hygromètre dans l'air complétement sec comme n'appartenant pas au cheveu dans son état normal; ce point n'est atteint qu'après un grand nombre de jours, longtemps après que l'air a été complétement desséché. Cette circonstance prouve suffisamment que dans un air complétement sec, le cheveu éprouve un retrait anormal qui, peut-être, se fait indéfiniment, car j'ai observé sur un hygromètre placé dans un bocal avec de l'acide sulfurique concentré, que le retrait continuait encore au bout de trois mois, d'une manière très-peu sensible il est vrai, car il fallut plus de quinze jours pour que l'aiguille décrivît 1 degré.

Je supposerai que l'hygromètre doit être employé dans une contrée dans laquelle la fraction de saturation de l'air ne descende jamais au-dessous de $\frac{1}{4}$; je ne commence ma graduation qu'à partir de ce point. Je mets l'hygromètre dans un vase en verre cylindrique, *fig.* 5, dont l'ouverture supérieure se ferme exactement avec un obturateur en verre. Je place au fond de ce vase d'abord de l'eau pure, puis successivement des couches de 2 à 3 centimètres des dissolutions d'acide sulfurique

$$SO^3+18H^2O,\ SO^3+12H^2O,\ SO^3+10H^2O,$$
$$SO^3+8H^2O,\ SO^3+6H^2O,\ SO^3+5H^2O;$$

et je note les degrés que l'hygromètre marque dans ces différents cas, ainsi que la température donnée par le thermomètre fixé sur l'hygromètre au moment des observations.

Je prends maintenant dans la Table les fractions de saturation qui correspondent, pour chacune des dissolutions,

aux températures observées. J'obtiens de cette manière les degrés marqués par l'hygromètre à cheveu pour des fractions de saturation exactement déterminées, et à peu près également espacées dans l'échelle. J'ai, par conséquent, tous les éléments nécessaires pour calculer par interpolation la Table de mon hygromètre.

La graduation de l'hygromètre peut être ainsi faite par chaque observateur. La préparation des dissolutions normales d'acide sulfurique ne présente aucune difficulté : la meilleure manière de les préparer consiste à prendre de l'acide sulfurique concentré du commerce, et à lui ajouter une certaine quantité d'eau, de manière à l'amener à la dissolution $SO^3 + 4H^2O$: pendant cette opération, il se dégage beaucoup de chaleur, et il y a toujours de l'eau vaporisée; de sorte que la liqueur ne présente pas un titre exact. On détermine sa composition avec le plus grand soin par l'analyse chimique. On se sert ensuite de cette liqueur bien titrée pour former toutes les autres dissolutions.

On peut conserver ces liqueurs très-longtemps dans des flacons bien bouchés, et l'on peut s'en servir pour vérifier la graduation de l'instrument aussi souvent que l'on veut.

La précaution la plus essentielle consiste à placer le bocal renfermant l'hygromètre dans un endroit où la température ne change que très-lentement, afin que la liqueur présente bien la température indiquée par le thermomètre. Pour satisfaire à cette condition, je place le bocal dans une caisse en bois, ayant une petite porte latérale que l'on ouvre seulement au moment de l'observation.

Il est facile d'adapter au couvercle du bocal une monture métallique semblable à celle représentée par la *fig.* 5, et qui permet de faire complétement le vide au moyen de la machine pneumatique. J'ai reconnu ainsi que l'hygromètre marque exactement le même degré dans l'air et dans le vide quand il est en présence de la même dissolution et à la même température; mais, dans le vide, sa marche est beau-

coup plus rapide, et il suffit d'un petit nombre de minutes pour qu'il atteigne sa position stationnaire, lors même que la fraction de saturation est très-petite.

J'ai employé, pour former la Table des hygromètres, un autre procédé plus compliqué dans l'exécution, mais qui permet d'obtenir la graduation de l'hygromètre en très-peu de temps, et d'étudier, avec une grande précision, cette graduation aux différentes températures.

Une cloche de verre VV', *fig.* 6, de 15 litres environ de capacité, repose sur un socle en fonte SS'. Ce socle porte une rainure *ab* dans laquelle on coule un mastic très-fusible; la cloche se trouve ainsi fermée hermétiquement par le bas. Cette cloche porte une monture A à plusieurs tubulures. Dans la tubulure centrale *o* on engage un thermomètre très-exact; à la seconde tubulure se trouvent soudés un premier tube en plomb *cd* qui communique avec un manomètre barométrique, et un second tube *ef* qui communique avec une machine pneumatique. Enfin, la troisième tubulure porte un robinet *r*; on mastique dans cette tubulure un petit ballon renfermant de l'eau.

La cloche est disposée dans un grand vase en verre plein d'eau. Ce vase est placé lui-même dans une chaudière en fonte pleine d'eau, que l'on peut chauffer avec une lampe à alcool, lorsqu'on veut maintenir l'eau environnant la cloche à une température stationnaire supérieure à celle de l'air ambiant.

On fait une première fois le vide en laissant le robinet *r* ouvert, puis on ferme le robinet *r*, et l'on fait un grand nombre de fois le vide en laissant rentrer chaque fois, et très-lentement, de l'air sec : on dessèche ainsi la cloche d'une manière parfaite. Enfin, on fait une dernière fois un vide aussi complet que possible, et l'on sépare la machine pneumatique.

On mesure au cathétomètre la différence de hauteur des deux colonnes du manomètre barométrique; on ob-

tient ainsi la force élastique de l'air sec resté dans l'appareil. On s'assure que le vide se maintient d'une manière absolue.

Pour introduire dans la cloche une petite quantité d'humidité, on ouvre, pendant quelques instants, le robinet *r*, puis on le referme. La tension de la vapeur introduite est mesurée par l'accroissement de la différence de niveau des deux colonnes de mercure. L'eau de la cloche est fréquemment agitée, et maintenue à une température stationnaire.

Les hygromètres prennent très-promptement leur état d'équilibre. Quand il est bien établi, on note leurs indications, la température du thermomètre T, et l'on mesure la force élastique de la vapeur.

Pour introduire une nouvelle quantité de vapeur, on ouvre le robinet *r*, puis on le ferme; on recommence les mêmes déterminations, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'espace soit amené à l'état de saturation.

La température n'ayant pas changé sensiblement pendant la durée des expériences, on obtient une Table des degrés de l'hygromètre pour les différentes fractions de saturation correspondant à une même température.

Il est facile de faire une seconde série de déterminations à une température plus élevée, en desséchant de nouveau la cloche, et opérant de la manière qui vient d'être décrite. On peut s'assurer alors si les deux Tables que l'on obtient sont identiques.

Lorsqu'on ne cherche qu'à faire la Table d'un hygromètre, on peut se dispenser de maintenir la cloche dans l'eau et faire les expériences à la température de l'air ambiant, pourvu que cette température soit un peu élevée : car à des températures trop basses les forces élastiques de la vapeur d'eau présentent des valeurs absolues très-faibles que l'on ne pourrait plus mesurer avec une précision suffisante.

J'ai fait deux séries d'expériences par cette méthode. Dans la première, quatre hygromètres à cheveu ont été placés sous la cloche. Trois de ces hygromètres, n° 44, n° 5 et n° 68, portaient des cheveux tout à fait semblables; mais la poulie et l'aiguille du n° 68 étaient beaucoup plus légères que dans les deux autres hygromètres, ce qui avait permis de diminuer beaucoup le poids destiné à tendre le cheveu. Le quatrième hygromètre portait, au lieu du cheveu, un fil de cocon. Ce dernier hygromètre n'a pas fonctionné, il a perdu son élasticité en très-peu de temps. Peut-être le fil de cocon était-il trop chargé.

La cloche était entourée d'eau à la température de l'air ambiant; la température dans l'intérieur de la cloche n'a varié que de $0^{\circ},15$ pendant tout le temps de l'expérience.

Après la dessiccation préalable et le vide définitif fait avec la machine pneumatique, il restait dans la cloche une force élastique de l'air sec de $3^{mm},23$ à la température de $20^{\circ},25$. A la fin des expériences, lorsque l'intérieur de la cloche a été saturé de vapeur, la force élastique a été de $21^{mm},05$ à la température de $20^{\circ},27$; ce qui donne pour la tension de la vapeur $17^{mm},82$. La tension trouvée dans les Tables pour la température de $20^{\circ},27$ est de $17^{mm},70$. Ainsi, on peut admettre que l'appareil a parfaitement tenu le vide.

Le tableau suivant renferme les indications des trois hygromètres à cheveu en regard des fractions de saturation :

FRACTIONS de saturation.	DEGRÉS MARQUÉS PAR LES HYGROMÈTRES		
	N° 44.	N° 5.	N° 68.
0,000	18°,0	13°,3	29°,0
0,021	20,0	15,6	32,5
0,092	29,8	26,0	43,5
0,133	39,0	37,0	52,0
0,189	47,5	45,0	59,0
0,318	60,5	59,5	71,0
0,356	66,6	65,5	75,0
0,437	72,3	71,5	80,0
0,478	77,2	76,2	83,2
0,541	81,7	81,0	87,5
0,619	87,5	86,5	91,4
0,671	90,5	89,8	94,0
0,778	95,5	94,5	97,5
1,000	101,0	100,5	104,0

Les indications des hygromètres sont rapportées ici à des échelles arbitraires. Cela est indifférent, lorsque l'on doit employer les hygromètres pour des observations météorologiques. Il sera facile de construire sur les données précédentes, pour chaque hygromètre, une courbe graphique au moyen de laquelle on déterminera immédiatement la fraction de saturation qui correspond à un degré quelconque de l'instrument.

Mais si l'on veut comparer commodément les indications données par les trois instruments dans des circonstances identiques, il faut les rapporter à une même échelle, par exemple à l'échelle centigrade, en adoptant les points fixes proposés par Saussure. La transformation est facile lorsque l'on connaît les degrés marqués par les instruments dans la sécheresse extrême et dans l'humidité extrême. Dans les

expériences dont nous nous occupons maintenant, nous connaissons avec toute certitude les degrés qui correspondent sur chaque instrument à l'humidité extrême ; mais il n'en est pas de même des points de l'extrême sécheresse. Les degrés inscrits dans le tableau précédent et correspondants à la fraction de saturation 0,000 ont été notés deux heures après la fermeture définitive de l'appareil; les hygromètres continuaient encore à marcher, ils ne seraient probablement devenus stationnaires qu'après plusieurs jours. Je n'ai pas voulu attendre aussi longtemps pour déterminer le prétendu zéro de l'échelle que je regarde comme tout à fait incertain et comme devant être rejeté dans la graduation des hygromètres. Il est probable que les hygromètres auraient encore marché de 8 à 10 degrés vers la sécheresse, si on les avait laissés suffisamment longtemps dans une cloche avec de l'acide sulfurique concentré.

Quoi qu'il en soit, nous admettrons les nombres inscrits dans le tableau en regard de la fraction de saturation 0,000 comme correspondant au zéro de l'échelle. Cette hypothèse ne pourra rendre inexacte que la partie de la Table, voisine de la sécheresse extrême dont on n'approchera jamais dans les observations météorologiques.

Le tableau suivant renferme les indications des trois hygromètres rapportées à l'échelle centésimale :

FRACTIONS de saturation.	DEGRÉS CENTÉSIMAUX DES HYGROMÈTRES		
	N° 44.	N° 5.	N° 68.
0,000	0,0°	0,0°	0,0°
0,021	2,4	2,6	4,6
0,092	14,2	14,5	19,3
0,133	25,3	27,1	30,6
0,189	35,5	36,3	40,0
0,318	51,2	52,9	56,0
0,356	58,5	59,9	61,3
0,437	65,4	66,7	68,0
0,478	71,3	72,1	72,3
0,541	76,8	77,6	78,0
0,619	83,7	83,9	83,2
0,671	87,3	87,7	86,7
0,778	93,4	93,2	91,3
1,000	100,0	100,0	100,0

On voit que les deux hygromètres 44 et 5 marchent bien d'accord, mais l'hygromètre n° 68 s'écarte notablement des précédents, surtout pour les petites fractions de saturation. Or, la seule différence qui existe entre l'hygromètre n° 68 et les deux autres, c'est que dans le premier le cheveu est tendu par un poids plus faible; de sorte qu'il convient d'indiquer cette nouvelle circonstance qui empêche les hygromètres à cheveu d'être comparables :

Deux hygromètres montés avec des cheveux identiques peuvent ne pas être comparables par cela seul que les cheveux ne sont pas tendus par des poids égaux.

La seconde série d'expériences avait pour but de faire la Table des hygromètres à différentes températures, afin de reconnaître si les indications des hygromètres à cheveu ne dépendent que des fractions de saturation, et si elles sont réellement indépendantes de la température, comme on

l'admet généralement. J'avais placé sous la cloche les hygromètres 44 et 5 dont les cheveux avaient été lessivés avec la dissolution de carbonate de soude, un troisième hygromètre monté avec un cheveu préparé à l'éther, enfin un quatrième hygromètre portant un fil de cocon. Ces expériences (1) ont manqué par une circonstance fortuite : le tube du manomètre s'est fendu spontanément, et je n'ai pas trouvé jusqu'ici le temps de recommencer ces expériences.

La méthode de graduation que je viens d'indiquer met en évidence, d'une manière très-nette, l'action des substances hygrométriques sur la vapeur d'eau. Au moment où l'on vient d'introduire une nouvelle quantité de vapeur par l'ouverture du robinet *r*, le mercure du manomètre descend ; si on l'affleure au micromètre de la lunette, immédiate-

(1) J'avais cherché à obtenir dans ces dernières expériences un vide très-complet dans la cloche, et pour cela, j'employais un artifice très-simple que je crois utile d'indiquer ici, parce qu'il peut servir dans bien des circonstances.

La machine pneumatique amenait difficilement le vide au-dessous de $2\frac{1}{2}$ millimètres, et je désirais avoir un vide beaucoup plus parfait. Je place dans un grand ballon de 20 à 25 litres de capacité une ampoule de verre hermétiquement fermée et renfermant environ 50 grammes d'acide sulfurique au maximum de concentration. Je verse de même au fond du ballon 2 ou 3 grammes d'eau. J'ajuste sur le col du ballon une monture à robinet. Je fais le vide dans le ballon avec la machine pneumatique, en ayant soin d'interposer sur le passage de l'air un tube rempli de ponce sulfurique destiné à absorber la vapeur d'eau. On fait marcher la pompe jusqu'à ce que les gouttes d'eau liquide aient complétement disparu et que la machine cesse de fonctionner ; on ferme alors le robinet Le ballon est maintenant vide d'air, il ne renferme que de la vapeur d'eau exerçant une force élastique de 2 à 3 millimètres. En agitant le ballon, on détermine la rupture de l'ampoule renfermant l'acide sulfurique et l'on répand cet acide sur les parois. La vapeur d'eau est promptement absorbée et le ballon se trouve absolument vide. Il suffit de mettre ce ballon en communication avec l'appareil dans lequel on veut obtenir un vide très-parfait, en ayant soin d'empêcher que de l'air ne se trouve dans les tubes de communication. En ouvrant les robinets, l'air se répand uniformément dans les deux espaces, et si la capacité du ballon est considérable relativement à celle de l'autre vase, on amène immédiatement la force élastique de l'air à une très-petite fraction de millimètre. Si la capacité du vase est considérable, il faut répéter cette opération plusieurs fois.

ment après la fermeture du robinet, on s'aperçoit que le mercure remonte à mesure que les aiguilles des hygromètres marchent vers l'humidité, et la force élastique intérieure ne devient invariable que lorsque les aiguilles ont pris l'état stationnaire. La force élastique a souvent diminué de $\frac{1}{2}$ millimètre pendant cet intervalle de temps. Une partie de cette absorption est due probablement à la paroi vitreuse de la cloche; mais je crois que dans les petites fractions de saturation, la plus grande partie de l'effet doit être attribuée aux cheveux. Au moins c'est ce qui me semble résulter des expériences que j'ai citées sur la détermination de la densité de la vapeur d'eau dans les ballons de verre (page 149).

Lorsqu'on approche de l'état de saturation, l'hygromètre à cheveu se met beaucoup plus rapidement en équilibre par rapport au degré d'humidité de l'espace qui l'environne. Si l'on observe alors simultanément le niveau du mercure du manomètre et les aiguilles des hygromètres, on remarque que le niveau du mercure remonte successivement, mais que les aiguilles des hygromètres, après avoir marché vers l'humidité, rétrogradent ensuite de quelques degrés. Cette circonstance tient évidemment à ce que, au moment où les hygromètres ont marqué le maximum d'humidité, la paroi vitreuse se trouvait en retard par rapport aux cheveux des hygromètres: elle n'avait pas encore condensé toute la quantité d'humidité qu'elle peut condenser dans les circonstances présentes; de sorte que la force élastique de la vapeur libre continue à diminuer. Les hygromètres à cheveu sont, dans ce cas, suffisamment rapides dans leur marche pour indiquer toutes ces variations successives.

Les observations précédentes montrent que, bien que les hygromètres à cheveu marchent plus rapidement dans le vide que dans l'air, il faut bien se garder d'inscrire trop promptement leurs indications quand on veut faire la Table de ces instruments. Elles montrent également qu'il faut

rejeter toutes les méthodes de graduation dans lesquelles on néglige les pouvoirs absorbants de la substance hygrométrique et des parois de l'enceinte.

En résumé, je crois pouvoir conclure des expériences nombreuses que j'ai faites sur les hygromètres à cheveu, que l'instrument de Saussure, si commode dans un grand nombre de circonstances, exige la plus grande circonspection de la part de l'observateur : qu'il est nécessaire de faire directement la Table de chaque instrument et de vérifier cette Table le plus souvent que l'on peut, au moins dans quelques-uns de ses points.

On conservera le point 100 correspondant à l'humidité extrême, mais je crois qu'il est convenable de rejeter, pour la graduation, le point de l'extrême sécheresse, et de ne commencer l'échelle de l'instrument qu'à partir de la fraction de saturation $\frac{1}{5}$ que l'on aura déjà rarement occasion d'observer à l'air libre.

Lorsque l'hygromètre à cheveu est établi à poste fixe dans un observatoire, on pourra vérifier ses indications sans déranger l'instrument, en les comparant de temps en temps avec les résultats donnés par la méthode chimique que l'on pourra appliquer de la même manière que dans les expériences que je décrirai plus loin pour la graduation du psychromètre.

III. — *Des hygromètres à condensation.*

Le Roy, de Montpellier, a proposé le premier, pour déterminer l'état hygrométrique de l'air, de refroidir lentement de l'eau renfermée dans un vase, par l'addition successive de petites quantités de glace, jusqu'à ce qu'il commençât à se former un dépôt de rosée sur ses parois. La température que l'eau du vase présente en ce moment est celle à laquelle l'air se trouverait complétement saturé par la quantité de vapeur qui s'y trouve. Si t représente la température de l'air ambiant, t' celle qui est indiquée par un

thermomètre plongé dans l'eau du vase, f et f' les forces élastiques de la vapeur aqueuse correspondant à ces températures, $\frac{f'}{f}$ sera la fraction de saturation de l'air.

Il est difficile, dans la plupart des circonstances, de trouver de la glace pour faire cette expérience. Quelques physiciens ont proposé de produire l'abaissement de température de l'eau du vase en y dissolvant certains sels, tels que le nitrate d'ammoniaque. Mais, lorsque l'air est très-sec et que sa température est élevée, il est souvent difficile d'obtenir ainsi un abaissement de température assez considérable pour déterminer le dépôt de rosée.

Le procédé de Le Roy n'a reçu une application réelle que par la construction de l'hygromètre à condensation de Daniell. On sait que cet instrument consiste en deux boules A et B, *fig.* 7, réunies par un large tube recourbé. La boule A renferme de l'éther qui remplit cette boule un peu plus qu'à moitié; un thermomètre très-sensible est disposé dans le tube *ab*, de façon à ce que son réservoir se trouve au centre de la boule A et plonge dans les couches supérieures du liquide. Le vide a été fait complétement dans ce petit appareil avant de le fermer à la lampe. La boule B est enveloppée d'une batiste sur laquelle l'observateur verse de l'éther goutte à goutte avec une pipette. L'évaporation de l'éther dans l'air produit un refroidissement considérable de la boule B, qui détermine la distillation de l'éther de la boule A. L'éther se refroidit et peut descendre au-dessous de la température à laquelle l'air se trouverait saturé par la quantité de vapeur qui y existe en ce moment. On apercevra donc de la rosée se former sur la boule A. Pour rendre plus apparent le premier dépôt de rosée, on construit ordinairement la boule A avec un verre fortement coloré en bleu de cobalt, ou on la revêt d'un anneau brillant doré.

Le refroidissement de l'éther dans la boule A a principalement lieu à la surface du liquide où l'évaporation se

fait, et, comme les liquides sont mauvais conducteurs de la chaleur, il y a toujours une différence notable de température entre les couches supérieures du liquide et les couches inférieures. Aussi le dépôt de rosée commence-t-il toujours sur un anneau qui environne la surface du liquide, et ce n'est que plus tard que ce dépôt s'étend sur toute la surface de la boule. Il convient donc de placer le réservoir du thermomètre dans la couche supérieure du liquide, et de donner à ce réservoir des dimensions très-petites, afin que le retard de sa température sur celle du liquide ambiant soit aussi petit que possible. Mais en donnant à ce réservoir de très-petites dimensions, on diminue beaucoup la longueur du degré du thermomètre, et la lecture de l'instrument présente plus d'incertitude.

L'appareil de M. Daniell peut, entre des mains exercées, donner approximativement la température du point de rosée, mais on ne peut pas compter sur son exactitude absolue. Cet appareil présente, en effet, plusieurs inconvénients que je vais énumérer :

1°. L'éther présente des différences de température notables dans ses différentes couches ; la température de la couche superficielle est plus basse que celle des couches inférieures. En supposant le thermomètre d'une sensibilité extrême, ce qui est loin d'avoir lieu, il n'indiquerait encore que la température moyenne des couches dans lesquelles son réservoir est plongé. Or, cette température moyenne peut différer sensiblement de celle de laquelle dépend le premier dépôt de rosée. On atténue l'erreur qui peut résulter de cette cause en déterminant une évaporation très-lente de l'éther, au moment où l'on approche du point de rosée ; mais on ne peut espérer la faire disparaître entièrement.

2°. La manipulation exige la présence prolongée de l'observateur dans le voisinage de l'appareil ; c'est là un très-grand inconvénient, car elle influe nécessairement sur l'état hygrométrique de l'air et sur sa température, surtout si

l'observateur est obligé de s'approcher très-près pour lire le thermomètre et pour observer le premier dépôt de la rosée.

3°. La vaporisation d'une grande quantité d'éther a lieu sur la boule B, dans un espace extrêmement voisin de celui dans lequel on détermine le dépôt de rosée sur la boule A : il est impossible que cette circonstance et que l'abaissement de la température qu'elle amène dans les couches d'air voisines n'occasionnent pas un changement très-sensible dans l'état hygrométrique de l'air.

4°. L'éther que l'on emploie n'est jamais de l'éther anhydre. L'éther ordinaire du commerce renferme jusqu'à $\frac{1}{10}$ de son poids d'eau. Cette eau est entraînée en grande partie par la vapeur de l'éther dans un espace très-voisin de celui dans lequel on détermine le dépôt de rosée. Cette circonstance tend donc encore à changer l'état hygrométrique.

5°. Si la température est élevée et l'air très-sec, il est impossible d'amener le dépôt de rosée sur la boule A, même en versant de grandes quantités d'éther sur la boule B; de sorte que, dans ce cas, l'instrument refuse complétement le service. Il est évident, d'ailleurs, que les inconvénients que j'ai signalés 3° et 4° sont d'autant plus graves que la quantité d'éther évaporé est plus considérable.

On a imaginé un grand nombre de modifications de l'appareil de Daniell; plusieurs physiciens ont proposé d'observer le dépôt de rosée sur la boule même du thermomètre. Ils ont courbé la tige du thermomètre comme le montre la *fig.* 8, et ils ont ajusté exactement sur la partie supérieure de la boule une cuvette métallique dans laquelle on verse l'éther destiné à produire le refroidissement; le dépôt de la rosée s'oberve sur la partie nue *abc* de la boule. Il est évident que cette disposition n'a pas d'avantages sur celle de Daniell; l'indication du thermomètre correspond à la température moyenne des différents points du mercure du réser-

voir, et non à celle de la partie de son enveloppe sur laquelle on observe le dépôt de rosée, et tout le monde conçoit qu'il peut exister une différence très-notable entre ces deux températures, surtout pendant la marche descendante toujours très-rapide du thermomètre.

Les mêmes objections s'appliquent aux constructions proposées par M. Pouillet sous les noms d'*hygromètre à capsule* et d'*hygromètre à virole* (*Éléments de Physique,* quatrième édition, tome II, page 635), et à l'hygromètre métallique de M. Savary (*Annales de Chimie et de Physique*, troisième série, tome II, page 531). Tous ces instruments présentent au plus haut degré un inconvénient qu'il faut éviter à tout prix. La surface sur laquelle on observe le dépôt de la rosée est très-près, souvent même au milieu de l'espace dans lequel se développe la vapeur d'éther destinée à produire le refroidissement. On a cherché, dans toutes ces constructions, à rendre plus rapide la marche descendante du thermomètre, tandis que c'est évidemment le problème contraire qu'il faut se proposer : il faut pouvoir rendre cette marche très-lente, afin d'être sûr qu'il ne peut exister qu'une différence très-petite entre la température de la paroi sur laquelle se dépose la rosée et celle indiquée par le thermomètre.

Je crois que tous ces inconvénients se trouvent écartés dans l'instrument que je propose aux physiciens sous le nom d'*hygromètre condenseur,* et que j'ai eu occasion d'essayer dans les circonstances les plus variées.

Cet appareil se compose d'un dé en argent très-mince et parfaitement poli, *abc*, *fig*. 9. Ce dé a 45 millimètres de haut et 20 millimètres de diamètre, il s'ajuste exactement à frottement sur un tube de verre *cd,* ouvert par les deux bouts. Le tube porte une petite tubulure latérale *t*. L'ouverture supérieure du tube est fermée par un bouchon qui est traversé par la tige d'un thermomètre très-sensible qui en occupe l'axe; le réservoir cylindrique de ce thermomètre se trouve

placé au milieu du dé en argent. Un tube de verre mince *fg*, ouvert par les deux bouts, traverse le même bouchon et descend jusqu'au fond du dé. On verse de l'éther dans le tube jusqu'en *mn*, et l'on met la tubulure *t* en communication au moyen d'un tube de plomb avec un aspirateur de la capacité de 3 à 4 litres, rempli d'eau. L'aspirateur est placé auprès de l'observateur, tandis que l'hygromètre condenseur en est aussi éloigné que l'on veut.

En faisant couler l'eau de l'aspirateur, l'air pénètre par le tube *gf* (1); il traverse, bulle à bulle, l'éther qu'il refroidit en enlevant de la vapeur: le refroidissement devient d'autant plus rapide, que l'écoulement de l'eau est plus abondant; toute la masse d'éther présente d'ailleurs une température sensiblement uniforme, parce qu'elle est vivement agitée par le passage des bulles d'air. En moins d'une minute on abaisse la température jusqu'à déterminer un dépôt abondant de rosée. On observe à ce moment le thermomètre au moyen d'une lunette. Je suppose que ce thermomètre marque 12 degrés; il est clair que cette température est plus basse que celle à laquelle correspond réellement la saturation de l'air. On ferme le robinet *r* de l'aspirateur, le passage de l'air s'arrête, la rosée disparaît au bout de quelques instants, et le thermomètre remonte. Je suppose qu'il marque 13 degrés; ce point est supérieur au point de rosée. J'ouvre très-peu le robinet *r*, de manière à déterminer le passage de bulles d'air très-peu abondantes à travers l'éther; si le thermomètre continue néanmoins à monter, j'ouvre le robinet davantage, et je fais descendre le thermomètre à 12°,9; en fermant un peu plus le robinet, il est facile d'arrêter la marche descendante et de faire rester le thermomètre stationnaire à 12°,9 aussi longtemps que l'on veut. S'il ne s'est pas formé de rosée au bout de quelques instants, il

(1) M. Dœbereiner avait déjà proposé de produire le refroidissement de l'éther dans l'hygromètre de Daniell, en faisant traverser ce liquide par un courant d'air, obtenu au moyen d'une pompe foulante. (Note de M. Poggendorff, *Annales de Poggendorff*, tome LXV, page 339.)

est clair que 12°,9 est supérieur au point de rosée. Je descends maintenant à 12°,8, et j'y maintiens le thermomètre en réglant convenablement l'écoulement. Je suppose que la surface métallique se ternisse au bout de quelques instants, j'en conclus que 12°,8 est plus bas, et que 12°,9 est plus haut que la température à laquelle correspond la saturation. Je puis avoir une plus grande approximation en cherchant si 12°,85 est au-dessus ou au-dessous de ce point. A cet effet, je tourne très-peu le robinet *r*, de façon à ce que le thermomètre prenne une marche ascendante très-lente, malgré le passage des bulles à travers l'éther, et j'observe si la rosée disparaît ou si elle persiste à 12°,85, température à laquelle je maintiens pendant quelques instants le thermomètre stationnaire.

Toutes ces opérations sont plus longues à décrire qu'à exécuter; lorsqu'on a un peu d'habitude, il suffit de trois à quatre minutes pour faire une détermination du point de rosée à $\frac{1}{20}$ de degré près.

Le vase aspirateur a une capacité beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire pour faire une seule détermination. Celui dont j'ai indiqué le volume suffit pour maintenir pendant plus d'une heure le condenseur dans le voisinage du point de rosée et pour faire plus de dix déterminations consécutives.

J'ai fait un grand nombre de déterminations au moyen de cet instrument, dans un grand amphithéâtre dont la température et l'état hygrométrique ne changent que très-lentement, et j'ai trouvé des résultats parfaitement identiques dans des déterminations successives.

Lorsqu'on fait des observations en plein air, on reconnaît combien l'état hygrométrique est variable d'un instant à l'autre, par suite des changements incessants de température. Lorsqu'on maintient le thermomètre du condenseur stationnaire dans les environs du point de rosée, on voit le métal se ternir ou reprendre son éclat, suivant que le plus léger souffle vient d'un côté ou de l'autre. Les hygromètres

ordinaires et les psychromètres sont beaucoup trop peu sensibles pour indiquer ces variations momentanées.

Il faut avoir très-exactèment la température de l'air sec dans le point de l'espace dont on détermine l'état hygrométrique. A cet effet, je place un thermomètre très-sensible dans un second petit appareil tout semblable au premier, à cette différence près qu'il ne renferme pas de liquide. Ce second appareil est disposé immédiatement à côté du premier; il est extrêmement utile pour faire juger, *par contraste,* des moindres changements qui surviennent sur l'appareil véritable. Ainsi, un observateur peu exercé pourrait ne pas reconnaître le premier dépôt très-peu sensible de rosée, si l'hygromètre condenseur est seul; il le reconnaîtra, au contraire, infailliblement, s'il a immédiatement à côté un second appareil qui lui sert de terme de comparaison.

La *fig.* 10 représente la disposition que je donne ordinairement à l'appareil. *ab* est le condenseur qui fonctionne, la tubulure *t* est mastiquée dans un tube de cuivre *tcd,* auquel on attache en *d* le tube de plomb qui communique avec l'aspirateur. La tubulure *t'* du second appareil est bouchée avec un peu de mastic. Si l'on craint que le thermomètre T' n'obéisse pas assez rapidement aux variations de température de l'air, on peut le suspendre à l'air libre, et fixer le cylindre d'argent qui sert de terme de comparaison sur le tube *cd.*

Il est facile de voir que l'appareil que je viens de décrire évite tous les inconvénients que j'ai signalés tout à l'heure comme existant dans l'hygromètre de Daniell. Ainsi :

1°. Le thermomètre indique rigoureusement la même température que l'éther, et toutes les couches de ce liquide présentent une température uniforme, à cause de l'agitation continuelle produite par le passage des bulles d'air; la paroi métallique sur laquelle se dépose la rosée a bien la même température que l'éther, parce qu'elle est très-mince et qu'elle se trouve en contact immédiat avec ce liquide.

2°. La manipulation n'exige pas le voisinage de l'obser-

vateur, qui se tient, au contraire, à une distance de plusieurs mètres, et observe les instruments avec une lunette.

3° et 4°. Il ne se forme aucune vapeur dans le voisinage du point dans lequel on détermine l'état hygrométrique.

5°. On peut obtenir des abaissements de température beaucoup plus considérables qu'avec l'hygromètre de Daniell. Ainsi, pendant les plus grandes chaleurs de l'été, j'ai amené le thermomètre du condenseur à plusieurs degrés au-dessous de zéro, et j'ai couvert la paroi métallique d'une couche épaisse de givre.

Enfin la dépense en éther est beaucoup moins considérable; je dirai plus, on peut se passer entièrement de ce liquide et le remplacer par de l'alcool. Cette substitution est très-importante quand on fait des expériences dans les climats chauds, où la conservation d'un liquide aussi volatil que l'éther est à peu près impossible.

J'ai fait plusieurs expériences en plaçant dans le condenseur de l'alcool ordinaire, et j'ai amené très-facilement le dépôt de rosée. L'aspiration de l'air doit être, dans ce cas, plus rapide qu'avec l'éther, et le thermomètre s'abaisse plus lentement. Cela n'est pas un inconvénient, parce qu'on a moins de tâtonnements à faire pour observer exactement la température du point de rosée.

Le plus grand inconvénient de l'appareil consiste en ce que l'aspirateur est un peu volumineux et que l'on a besoin d'eau pour le remplir, ce qui n'est pas toujours facile en voyage. Je ferai remarquer d'abord que le vase que j'emploie est beaucoup trop grand, quand on veut se borner à faire une seule détermination; un vase de la capacité d'un litre suffit dans ce cas; mais je me suis assuré qu'avec un peu d'habitude, on peut se passer entièrement de l'aspirateur.

Je termine le tube de plomb par une petite embouchure semblable à celle [illegible] eau ordinaire, et, auprès de cette embouchure [illegible] binet; l'observateur souffle d'abord assez vive [illegible] 'éther pour amener le li-

quide au point de rosée. Il arrête alors, laisse disparaître la rosée, puis il souffle plus modérément en tournant convenablement le robinet. Il est facile par ce moyen de maintenir le thermomètre du condenseur à un état presque stationnaire. Un observateur exercé pourrait même se passer du robinet régulateur; mais son emploi rend l'expérience beaucoup plus facile.

IV. — *Du psychromètre.*

M. Gay-Lussac a proposé le premier de déterminer l'état hygrométrique de l'air en observant les températures indiquées par un thermomètre sec et par un thermomètre dont le réservoir est maintenu constamment mouillé (*Annales de Chimie et de Physique,* 2ᵉ série, t. XXI, p. 91); mais il pense que, pour pouvoir déduire de ces observations la quantité d'humidité qui existe dans l'air, il faudra construire des Tables dont les éléments exigeront un grand nombre d'expériences.

Depuis cette époque, un physicien allemand, M. August, s'est occupé de cette question, et il a publié plusieurs Mémoires intéressants dans lesquels il a cherché à établir sur des considérations théoriques les formules d'après lesquelles on peut calculer la force élastique de la vapeur aqueuse qui existe dans l'air, d'après les températures que marquent dans cet air un thermomètre sec et un thermomètre à boule mouillée. L'appareil, composé de ces deux thermomètres, a reçu le nom de *psychromètre.*

Voici les considérations sur lesquelles M. August établit ses formules (*Annales de Poggendorff,* 2ᵉ série, tome V, page 69); je les donne ici avec quelque développement, parce que les recherches de M. August n'ont été publiées jusqu'ici dans aucun Recueil français.

M. August admet que la boule humide du psychromètre est toujours entourée d'une couche d'air, que l'on peut d'ailleurs supposer aussi mince que l'on veut, qui a la

même température que cette boule, et qui se trouve saturée d'humidité. Cette température est inférieure à celle de l'air extérieur. M. August suppose que les couches d'air qui arrivent ainsi successivement en contact avec la boule humide prennent la température de cette boule et se saturent d'humidité. Ces couches, arrivant avec une température supérieure à celle de la boule, lui abandonnent une certaine quantité de chaleur; mais, d'un autre côté, elles vaporisent de l'eau à sa surface et par suite enlèvent à la boule une autre quantité de chaleur. La température stationnaire de la boule humide s'établit par l'égalité entre ces deux quantités de chaleur.

D'après cela, soient

ω, le poids de la petite couche d'air supposée sèche, à 0 degré et sous la pression de $0^{m},760$;

h, la hauteur du baromètre;

t, la température de l'air ambiant donnée par le thermomètre sec;

t' la température indiquée par le thermomètre mouillé;

f et f', les forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation pour les températures t et t';

x, la force élastique de la vapeur d'eau qui existe actuellement dans l'air.

Dans la couche d'air qui environne la boule mouillée, la vapeur d'eau exerce une force élastique f', et l'air une force élastique $h-f'$. Le poids de cet air sec est

$$\omega \frac{1}{1+\alpha t'} \cdot \frac{h-f'}{760}.$$

La vapeur d'eau qui existe dans cet air se compose de la quantité qui s'y trouve avant le contact de la boule et qui a pour force élastique x, et de la quantité qui s'est formée par évaporation.

La première quantité est représentée par

$$\omega \delta \frac{1}{1+\alpha t'} \cdot \frac{x}{760};$$

la seconde par

$$\omega\delta\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{f'-x}{760},$$

δ représentant la densité de la vapeur d'eau par rapport à l'air.

Si γ représente la capacité calorifique de l'air, la quantité de chaleur abandonnée par l'air sec de la couche en descendant de la température t à la température t', est

$$\omega\gamma\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{h-f'}{760}(t-t').$$

La vapeur d'eau qui existait dans cet air abandonne une quantité de chaleur qui est, en désignant par k la capacité calorifique de la vapeur aqueuse,

$$\omega\delta k\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{x}{760}(t-t').$$

Enfin, soit λ la chaleur latente de la vapeur d'eau entre les températures t et t', nous aurons pour la chaleur absorbée par la vapeur qui se forme,

$$\omega\delta\lambda\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{f'-x}{760}.$$

Égalant cette dernière quantité de chaleur à la somme des deux premières, nous aurons

$$\omega\delta\lambda\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{f'-x}{760}=\omega\gamma\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{h-f'}{760}(t-t')$$
$$+\omega\delta k\frac{1}{1+\alpha t'}\cdot\frac{x}{760}\cdot(t-t'),$$

ou simplement

$$(1)\qquad \gamma(h-f')(t-t')+\delta kx(t-t')=\delta\lambda(f'-x);$$

d'où

$$(2)\qquad x=\frac{1+\frac{\gamma}{\delta\lambda}(t-t')}{1+\frac{k}{\lambda}(t-t')}f'-\frac{\frac{\gamma}{\delta\lambda}(t-t')}{1+\frac{k}{\lambda}(t-t')}.h.$$

Dans cette formule il faut connaître, outre les données mêmes de l'observation :

1°. La chaleur spécifique γ de l'air sec : M. August l'admet égale à 0,2669, d'après les expériences de Laroche et Bérard ;

2°. La chaleur spécifique k de la vapeur aqueuse : M. August la suppose égale à celle de l'air, faute d'une meilleure donnée ;

3°. La densité δ de la vapeur aqueuse ; M. August l'admet égale à 0,6235, d'après les expériences de M. Gay-Lussac ;

4°. La chaleur latente λ de la vapeur aqueuse entre les températures t et t' : M. August a admis d'abord pour cette donnée la loi de Southern, et il a posé $\lambda = 550$; plus tard, il a adopté la loi de Watt, c'est-à-dire qu'il a supposé que cette quantité est représentée par $640 - t'$.

En substituant ces nombres et négligeant quelques quantités très-petites, M. August obtient la formule numérique (*)

$$\text{A} \qquad x = f' - \frac{0,568\,(t-t')}{640 - t'} \cdot h.$$

Nous modifierons quelques-unes des données numériques précédentes. Nous supposerons la densité δ de la vapeur d'eau égale à 0,622, c'est-à-dire égale à la densité théorique, et la chaleur latente de la vapeur d'eau représentée par $610 - t'$; en substituant ces nombres dans la formule (2) et supposant $\delta = k = 0,2669$, nous aurons :

$$x = \frac{1 + \frac{0,2669}{0,622.\lambda}(t-t')}{1 + \frac{0,2669}{\lambda}(t-t')} f' - \frac{\frac{0,2669}{0,622.\lambda}(t-t')}{1 + \frac{0,2669}{\lambda}(t-t')} . h,$$

ou, en négligeant les quantités très-petites,

(*) *Über die Fortschritte der Hygrometrie*; August, p. 30.

(B) $$x = f' - \frac{0,429(t-t')}{610-t'} . h.$$

M. August a cherché à vérifier l'exactitude de sa formule par des expériences comparatives qu'il a faites avec le psychromètre et l'hygromètre de Daniell. Il cite des expériences semblables faites par d'autres physiciens, et il trouve, dans tous les cas, une concordance suffisante entre la force élastique de la vapeur déduite de l'observation de la température du point de rosée et celle qu'il détermine au moyen de la formule (A), d'après l'observation du psychromètre.

M. August trouve également une vérification complète de sa formule dans les expériences faites anciennement par M. Gay-Lussac sur le froid produit par l'évaporation de l'eau à la surface de la boule d'un thermomètre placé dans un courant d'air sec (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXI, page 82).

Pour obtenir la formule qui s'applique à ce dernier cas, il faut supposer $x = 0$ dans l'équation (1); celle-ci devient alors

(3) $$\gamma(h - f')(t - t') = f' \lambda \delta.$$

Si l'on substitue à la place de f' la fonction $\varphi(t')$ qui exprime la force élastique de la vapeur d'eau à saturation par rapport à la température, on aura une équation en t' qui, résolue par rapport à cette quantité, donnera la température à laquelle descendra un thermomètre dont la boule est constamment mouillée, quand ce thermomètre est placé dans un courant d'air sec d'une température t. Mais la fonction $\varphi(t')$ est trop compliquée pour que l'on puisse résoudre l'équation en t'; il faut faire l'inverse, supposer successivement

$$t' = 0 = 1 = 2 \ldots,$$

et résoudre l'équation par rapport à t. On obtient ainsi les températures t et t' de deux thermomètres, le premier sec, le second mouillé, placés dans un même courant d'air sec.

Les nombres intermédiaires pourront se calculer par une simple interpolation proportionnelle. L'équation (3), résolue par rapport à t, donne

$$t = t' + \frac{f'\lambda\delta}{\gamma(h - f')} = t' + \frac{\lambda}{0,429} \cdot \frac{f'}{h - f'},$$

ou

$$t = t' + \frac{(610 - t')f'}{0,429(h - f')}.$$

Le tableau suivant renferme quelques valeurs de t calculées de cette manière, en supposant $h = 760$ millimètres :

t'.	t.	$t - t'$.
-5°	$0^\circ,68$	$5^\circ,68$
-4	2,18	6,18
-3	3,70	6,70
-2	5,35	7,35
-1	6,95	7,95
0	8,65	8,65
$+1$	10,28	9,28
2	11,95	9,95
3	13,67	10,67
4	15,42	11,42
5	17,22	12,22
6	19,08	13,08
7	20,99	13,99
8	22,96	14,96
9	24,97	15,97
10	27,05	17,05
11	29,21	18,21

Les nombres que l'on trouve dans cette Table ne s'éloignent pas beaucoup des résultats observés par M. Gay-Lussac dans des expériences directes.

La formule (3) ne tient aucun compte de la vitesse du courant d'air ; d'après cette formule, la différence de température devrait être la même, quelle que soit cette vitesse. Ce résultat paraît impossible à priori. J'ai cherché à déterminer, par des expériences directes, l'influence de cette vitesse et à reconnaître si, à partir d'une certaine valeur de la

vitesse, les différences de température des thermomètres sec et mouillé deviendraient indépendantes de la vitesse absolue du courant d'air, conséquence à laquelle on se trouve naturellement conduit par le raisonnement que M. August applique au calcul de la formule du psychromètre.

A cet effet, j'ai disposé l'appareil suivant :

Un thermomètre sec *a* et un thermomètre à boule mouillée *b*, *fig.* 11, sont placés dans deux boîtes cylindriques en laiton très-mince A et B. La boule du thermomètre *b* est recouverte d'une batiste qui est continuellement humectée par une mèche de coton qui plonge dans le petit ballon *c* renfermant de l'eau et dont le col est mastiqué hermétiquement dans la tubulure inférieure de la boîte B.

Un tube en laiton recourbé plusieurs fois EFG est mis en communication avec un grand tube plein de ponce sulfurique qui doit dessécher complétement l'air, et le tube D est mis en communication avec un aspirateur de grande capacité. Les expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Reiset, avec deux aspirateurs ayant chacun 600 litres de capacité et qui sont disposés de façon à ce qu'ils puissent aspirer isolément ou tous les deux à la fois dans le même espace.

L'appareil est placé dans une grande cloche en verre remplie d'eau à la température ambiante, et que l'on agite continuellement. L'air sec, avant d'arriver au thermomètre *a*, a traversé un très-long tube métallique GFE plongé dans l'eau du vase et a pris la température de cette eau ; celle-ci est d'ailleurs très-voisine de la température ambiante.

On ouvrait d'une certaine quantité le robinet d'un des aspirateurs, le thermomètre mouillé baissait aussitôt ; au bout de quelque temps, il devenait stationnaire : on notait alors les températures indiquées par les deux thermomètres. Pour obtenir la vitesse du courant d'air, on recevait l'eau

qui s'écoulait de l'aspirateur dans un ballon en verre portant un trait de repère sur le col et qui jaugeait 5 litres. On comptait, sur une montre à seconde, le nombre de secondes que le vase mettait à se remplir; il était facile de déduire de cette observation le nombre de centimètres cubes écoulés en une minute.

On faisait une nouvelle détermination exactement de la même manière, en ouvrant davantage le robinet, et ainsi de suite. Pour obtenir un écoulement très-rapide, on faisait couler les deux aspirateurs à la fois.

Voici les résultats qui ont été obtenus :

t.	t'.	$t-t'$.	Liquide écoulé en 1'.
°	°	°	c. c.
14,66	7,28	7,38	797
14,73	6,64	8,09	1097
14,93	5,39	9,54	1466
14,96	5,16	9,80	1845
14,96	4,67	10,29	3045
14,96	4,33	10,63	5067
21,48	10,78	10,70	815
21,50	10,05	11,45	1117
21,63	9,49	12,14	1523
21,70	9,18	12,52	1947
21,70	8,67	13,03	3019
21,70	8,56	13,14	3330

Pour comparer plus facilement ces nombres, nous les rapporterons à la même température t dans chacune des deux séries. Cette température sera 14°,96 pour la première série, et 21°,70 pour la seconde. A cet effet, nous ajouterons aux valeurs de t' des quantités égales à celles que nous aurons eu à ajouter aux valeurs de t pour établir l'égalité. Comme les quantités à ajouter sont très-petites, cette correction ne pourra pas occasionner d'erreurs sensibles. Nous obtiendrons ainsi :

t.	t'.	$t-t'$.	Liquide en 1'.
o	o	o	c. c.
14,96	7,58	7,38	797
»	6,87	8,09	1096
»	5,42	9,54	1466
»	5,16	9,80	1845
»	4,67	10,29	3045
»	4,33	10,63	5067
21,70	11,00	10,70	815
»	10,25	11,45	1117
»	9,56	12,14	1523
»	9,18	12,52	1947
»	8,67	13,03	3019
»	8,56	13,14	3330

On voit que, pour une même température t, les températures t' dépendent beaucoup de la vitesse du courant d'air. Si l'on calcule avec la formule (3) les températures t' qui correspondent aux températures t, on trouve :

pour $t = 14^\circ,96$ $t' = 3^\circ,73$ $t - t' = 11^\circ,23$
» $t = 21^\circ,70$ $t' = 7^\circ,36$ $t - t' = 14^\circ,34$

Les valeurs de t', que nous trouvons ainsi, sont encore plus faibles que celles que nous avons trouvées dans nos expériences avec les écoulements les plus rapides.

On peut se faire une idée assez exacte de la marche de ces expériences en les représentant par une courbe graphique. On prend, sur la ligne des abscisses, des longueurs proportionnelles aux vitesses d'écoulement, et, sur les ordonnées correspondantes, des longueurs proportionnelles aux températures t' du thermomètre mouillé. Pour $v = 0$, nous aurons évidemment $t' = t$; c'est le point où la courbe coupe l'axe des t. Si l'on mène une parallèle à l'axe des v, à une distance égale à la valeur de t', déduite de notre formule, on doit avoir une asymptote à la courbe, si cette valeur de t' correspond à une vitesse infinie du courant d'air; mais je me suis assuré qu'en établissant à travers l'appareil un courant d'air sec plus rapide que celui que nous avons obtenu dans les expériences précédentes, ce qui s'obtient facilement en

faisant jouer une machine pneumatique, on voit la température t' du thermomètre mouillé descendre très-notablement au-dessous de celle que l'on déduit de la formule. J'ai obtenu, en effet, dans deux expériences :

t.	t'.	$t-t'$.	t' calculé par la formule.
18°,91	5°,39	13°,52	5°,91
22,95	7,35	15,60	8,00

Les expériences précédentes démontrent que c'est par une circonstance fortuite que les expériences de M. Gay-Lussac ont donné des nombres qui s'éloignent peu de ceux que l'on déduit de la formule; car on aurait obtenu des nombres très-différents si l'on avait employé une autre vitesse du courant d'air. Les expériences de M. Gay-Lussac ne peuvent par conséquent pas être invoquées comme confirmant l'exactitude de la formule de M. August.

Si la vitesse du courant exerce une grande influence sur l'abaissement de la température du thermomètre mouillé quand l'air est complétement sec, il est évident que cette influence doit encore être très-sensible lorsque l'air renferme une certaine quantité d'humidité. Pour m'en assurer, j'ai fait l'expérience suivante : L'appareil décrit ci-dessus a été mis en communication par son tube E avec un aspirateur; à l'extrémité G on a adapté un long tube de verre qui puisait l'air au dehors dans une cour, immédiatement à côté d'un psychromètre. On faisait couler l'aspirateur, et lorsque le thermomètre mouillé avait atteint son état stationnaire, on notait simultanément les deux thermomètres a et b de l'appareil, et les deux thermomètres du psychromètre extérieur. Comme c'est le même air qui agit sur les deux appareils psychrométriques, il est clair que la formule appliquée à leurs indications simultanées devrait conduire à la même quantité pondérale d'humidité.

Dans une seconde expérience, pour obtenir un courant d'air plus rapide, on aspirait avec deux aspirateurs à la fois; enfin, dans une troisième expérience, on obtenait un

courant très-rapide en aspirant l'air avec une machine pneumatique.

Voici quelques résultats qui ont été obtenus de cette manière :

	PSYCHROMÈTRE EXTÉRIEUR.				PSYCHROMÈTRE DANS L'APPAREIL.			
	t.	t'.	$t-t'$.	f.	t.	t'.	$t-t'$.	f.
	°	°	°	mm	°	°	°	mm
Aspiration par un aspirat.	16,40	12,27	4,13	8,40	14,69	11,17	3,52	7,98
— par deux aspir.	16,79	12,39	4,40	8,33	14,77	10,74	4,03	7,44
— par un aspirat.	18,15	13,34	4,81	8,69	14,80	11,17	3,63	7,92
Machine pneumatique...	13,15	10,82	2,33	8,41	14,58	10,52	4,06	7,29
Deux aspirateurs........	16,10	13,48	2,62	10,09	14,85	12,57	2,28	9,62

On voit dans ce tableau que, lorsque le courant d'air a été déterminé par l'écoulement des aspirateurs ou par la machine, la force élastique de la vapeur calculée avec la formule, d'après les observations faites sur les thermomètres placés dans l'appareil, a toujours été plus petite que celle que l'on déduit de l'observation du psychromètre placé au dehors; le contraire aurait certainement lieu si le courant d'air était très-peu rapide.

Il résulte, de tout ce qui vient d'être dit, que l'agitation de l'air doit exercer une influence très-sensible sur les indications du psychromètre; il est facile de s'en convaincre par une expérience directe. On fixe un psychromètre à la circonférence d'une roue horizontale à laquelle on peut imprimer un mouvement très-rapide. On reconnaît que, pendant le mouvement, le thermomètre sec monte d'une petite fraction de degré, mais le thermomètre mouillé descend constamment de plusieurs dixièmes de degré.

Je ne pense pas que l'on puisse admettre comme base du calcul du psychromètre l'hypothèse fondamentale adoptée par M. August : à savoir, que tout l'air qui fournit de la chaleur au thermomètre mouillé descend jusqu'à la température t' indiquée par celui-ci, et se sature complétement d'humidité. Il me paraît probable que la portion de l'air qui se refroidit ne descend pas jusqu'à t', et qu'elle ne se sature pas d'humidité. Le rapport de la quantité de chaleur que l'air enlève à la boule par vaporisation de l'eau, à la quantité de chaleur qu'il perd en se refroidissant, est probablement d'autant plus grand que cet air est plus sec, parce que, dans cet état, il est beaucoup plus avide d'humidité que quand il approche de son état de saturation.

Enfin, la température de la boule mouillée est influencée encore autrement que par l'air immédiatement ambiant; elle est soumise au rayonnement de l'enceinte, dont l'influence sera variable suivant l'état d'agitation de l'air.

Il me paraît impossible de faire entrer toutes ces circonstances dans le calcul théorique de l'instrument, et je crois qu'il est plus sage de ne faire servir les considérations théoriques qu'à la recherche de la forme de la fonction, et à déterminer ensuite les constantes par des expériences faites dans des conditions déterminées. Cette manière d'opérer me paraît d'autant plus nécessaire, qu'il reste beaucoup d'incertitude sur plusieurs des éléments numériques qui entrent dans le calcul, notamment sur la chaleur spécifique de l'air, sur celle de la vapeur et sur la chaleur absorbée par l'eau lorsqu'elle se vaporise dans l'air. J'indiquerai à la fin de ce Mémoire des procédés qui permettront, je pense, de déterminer ces éléments avec précision par des expériences directes.

Ainsi nous poserons

$$x = \mathrm{A}f' - \frac{\mathrm{B}(t-t')}{\lambda}.h, \tag{4}$$

et nous rechercherons si cette formule, appliquée au calcul

des indications d'un psychromètre placé dans des circonstances très-variées, peut donner dans tous ces cas la quantité réelle d'humidité, en déterminant convenablement les constantes A et B. Si la formule ainsi déterminée ne peut pas représenter dans tous les cas la quantité d'humidité qui existe dans l'air, on pourra supposer A et B des fonctions de t, ou de t', ou de $(t - t')$, que, pour plus de simplicité, on prendra de la forme $a + bt$ ou $\frac{1}{a + bt}$, etc.

J'ai commencé par chercher si la température du thermomètre mouillé ne dépendait pas de la forme ou de la grosseur de son réservoir et de la manière dont il est mouillé. J'ai reconnu que dans un air peu agité, dans l'amphithéâtre de physique du Collége de France, qui présente une capacité totale d'environ 600 mètres cubes, un thermomètre à réservoir sphérique assez gros, de 17 millimètres de diamètre, montrait constamment une température supérieure de 0°,10 à 0°,20 à celle marquée par deux thermomètres à réservoir cylindrique très-long, qui étaient placés immédiatement à côté. En plein air, la différence se maintenait dans le même sens, mais elle devenait plus faible. Le réservoir sphérique du thermomètre que j'ai employé pour cette expérience est beaucoup plus gros que ne le sont ordinairement les réservoirs des thermomètres que l'on emploie dans le psychromètre; mais je l'ai choisi ainsi à dessein, afin d'augmenter la différence, s'il en existait une. Je crois que l'on peut conclure de là que la forme du réservoir n'exerce qu'une influence très-faible sur la température stationnaire à laquelle parvient le thermomètre mouillé. Je donne cependant la préférence aux thermomètres à réservoir cylindrique, parce qu'ils sont beaucoup plus sensibles aux variations de température qui surviennent dans l'air, et que, pour la même masse de mercure, ils présentent à l'air une surface beaucoup plus grande.

J'ai reconnu que la manière de mouiller le thermomètre

n'exerce pas non plus d'influence sensible, pourvu que la quantité d'eau qui arrive sur la batiste qui enveloppe la boule soit suffisante. Lorsque cette quantité est plus grande que celle qui s'évapore, et, par conséquent, qu'une goutte d'eau tombe de temps en temps à l'extrémité du réservoir, je n'ai encore observé aucune différence sensible. Il est évident, d'ailleurs, que la quantité d'eau qui arrive en excès doit toujours être très-petite, sans quoi elle n'aurait pas le temps de se refroidir par la vaporisation. Le trajet plus ou moins long que cette eau parcourt sur la mèche de coton depuis le réservoir jusqu'à la boule du thermomètre, ne m'a pas paru non plus exercer d'influence sensible, au moins dans les limites que l'on ne dépasse pas dans la construction ordinaire du psychromètre.

Après ces expériences préliminaires, qui m'ont paru nécessaires pour fixer la disposition du psychromètre, j'ai observé les indications de cet appareil dans des conditions très-différentes, et j'ai comparé les résultats donnés par la formule (B), appliquée à ces indications, aux quantités d'humidité déterminées directement par la méthode chimique. Le tableau n° I renferme une partie de ces observations.

Les appareils thermométriques employés dans la première série étaient un thermomètre A, à boule sèche, dont le réservoir a 8 millimètres de diamètre et 30 millimètres de long;

Un thermomètre mouillé B, dont le réservoir a 5 millimètres de diamètre et 60 millimètres de longueur;

Un thermomètre mouillé C; diamètre du réservoir, 7 millimètres; longueur, 45 millimètres.

Dans la seconde série, le psychromètre était formé par deux petits thermomètres à réservoir sphérique de 10 millimètres de diamètre.

Ces thermomètres sont établis à l'extrémité d'une planche de 2 mètres de ' [illegible], les réservoirs se trouvent à 4 décimètres au-d [illegible] 'anche; l'autre extrémité de la planche est [illegible] d'une fenêtre exposée

au nord et située au premier étage. Ces thermomètres se trouvent dans l'air d'une grande cour (la grande cour carrée du Collége de France), à une distance de 7 mètres au-dessus du sol; on observe ces thermomètres avec une lunette. Au moyen d'un aspirateur et d'un long tube en verre, on vient puiser l'air à une petite distance des thermomètres, et l'on fait passer cet air à travers des tubes desséchants tarés. Pendant l'écoulement de l'aspirateur, on inscrit régulièrement de cinq minutes en cinq minutes les indications des thermomètres. On prend les moyennes que l'on fait entrer dans la formule du psychromètre, pour calculer les quantités d'humidité et les comparer à celles qui ont été obtenues par pesée directe.

Pour juger plus facilement de la marche des expériences, j'ai adopté la formule

$$x = f' - \frac{0,429(t-t')}{610-t'} . \mathrm{H}.$$

Les valeurs $\frac{x}{f}$ de la fraction de saturation inscrite dans le tableau ont été calculées avec la valeur de x trouvée au moyen de cette formule.

Tableau N° I. — *Expériences sur le psychromètre, faites dans la grande cour carrée du Collége de France.*

NUMÉRO de l'aspirateur.	THERM. sec A : t	THERMOMÈTRES mouillés : t'		$t - t'$	H_0	POIDS de l'eau trouvé : p	FRACTION de saturation trouvée: $\frac{p}{P}$	calculée $\frac{x}{f}$
PREMIÈRE SÉRIE.								
	o	o	o	o	mm	gr		
N° 1.	12,12	7,07	7,10	5,04	764,38	0,270	0,396	0,424
"	12,54	7,61	7,63	4,92	764,35	0,3035	0,466	0,474
"	14,07	7,56	7,60	6,49	764,43	0,2595	0,362	0,356
"	15,24	9,52	9,53	5,72	762,42	0,324	0,420	0,417
"	16,68	10,06	10,06	6,62	760,42	0,319	0,377	0,396
"	17,88	8,27	8,30	9,60	754,89	0,1755	0,193	0,197
"	13,18	8,87	8,97	4,26	756,43	0,340	0,506	0,551
"	18,08	11,66	11,68	6,41	754,72	0,399	0,438	0,438
"	18,47	10,60	10,63	7,83	754,36	0,3245	0,344	0,337
"	18,06	"	12,51	5,55	751,10	0,436	0,496	0,507
"	13,12	9,39	9,46	3,69	749,38	0,398	0,597	0,609
"	9,39	5,62	5,68	3,74	737,09	0,287	0,545	0,554
"	7,16	5,29	5,31	1,86	748,71	0,332	0,731	0,750
DEUXIÈME SÉRIE. — *Petit psychromètre.*								
"	17,90	11,79	"	6,11	752,61	0,392	0,439	0,463
"	17,70	11,71	"	5,99	752,50	0,405	0,454	0,466
"	14,51	11,06	"	3,45	755,57	0,455	0,628	0,646
"	16,58	12,24	"	4,34	755,10	0,466	0,563	0,589
"	16,33	12,34	"	3,99	754,70	0,485	0,594	0,617
"	16,05	12,84	"	3,21	754,65	0,543	0,677	0,685
"	17,38	13,90	"	3,48	759,32	0,5815	0,665	0,672
"	14,51	11,48	"	3,03	758,53	0,481	0,663	0,688
"	14,31	11,42	"	2,89	758,42	0,488	0,680	0,699
"	12,96	10,73	"	2,23	758,39	0,485	0,738	0,755
"	11,58	8,64	"	2,94	761,51	0,392	0,651	0,665
"	14,15	9,00	"	5,15	759,39	0,341	0,479	0,480
"	9,31	6,48	"	2,83	754,83	0,336	0,646	0,649
"	9,72	6,40	"	3,32	754,[illegible]1	0,317	0,593	0,602
"	11,73	6,72	"	5,01	754,33	0,280	0,458	0,454
"	7,6[illegible]	[illegible]		2,41	754,08	0,311	0,664	0,683
"	11,41			[illegible],86	752,52	0,257	0,430	0,460
"	8,18			0	747,74	0,341	0,702	0,742
"	8,85				747,83	0,370	0,729	0,748
"	9,68				748,03	0,355	0,664	0,702
"	18,02				751,34	0,557	0,624	0,629

Les fractions de saturation, calculées au moyen dela formule, s'accordent ici d'une manière très-satisfaisante avec celles que l'on a trouvées par les pesées directes. Mais l'accord a été beaucoup moins parfait dans les basses températures et dans de l'air très-humide, comme on peut en juger par le tableau suivant qui renferme des expériences qui ont été faites dans des circonstances toutes semblables, au mois de décembre 1842. Le psychromètre employé dans ces dernières expériences se composait de deux thermomètres à réservoir sphérique de 10 millimètres de diamètre. Le même appareil avait été employé dans la deuxième série du tableau précédent.

TABLEAU N° II.

THERMOMÈTRE sec :	THERMOMÈTRE mouillé :			POIDS de l'eau trouvé :	FRACTION de saturation	
					trouvée :	calculée :
t.	t'.	$t - t'$.	h_0.	p.	$\frac{p}{P}$.	$\frac{x}{f}$.
°	°	°	mm	gr		
7,26	6,51	0,75	772,52	0,391	0,8503	0,896
7,70	6,66	1,04	771,73	0,401	0,8406	0,859
7,10	6,95	0,15	771,87	0,441	0,9626	0,979
8,25	8,10	0,15	768,33	0,4835	0,9783	0,979
9,65	8,89	0,76	766,62	0,473	0,8734	0,904
9,84	8,92	0,92	764,69	0,473	0,8616	0,889
5,64	4,54	1,10	753,50	0,331	0,8035	0,841
6,87	4,67	2,20	753,75	0,278	0,6193	0,694
1,37	1,14	0,23	759,36	0,266	0,9877	0,959
5,65	4,46	1,19	758,67	0,314	0,7576	0,828
0,85	0,29	0,56	755,33	0,2435	0,8183	0,900
7,52	6,22	1,30	748,14	0,361	0,7659	0,826
8,33	6,76	1,57	748,14	0,372	0,7436	0,797
5,80	5,41	0,39	768,22	0,3525	0,8314	0,943
8,56	7,73	0,83	770,13	0,4345	0,8533	0,891

Les fractions de saturation calculées sont toutes, excepté une seule, plus fortes que celles qui ont été données par les expériences directes, et souvent d'une manière très-notable, de $\frac{1}{10}$; il est vrai de dire que dans les basses températures, et pour de grands degrés d'humidité, les indications du psychromètre offrent peu de précision à cause de la faible différence des températures marquées par les thermomètres sec et mouillé.

Deux autres séries d'expériences ont été faites dans des espaces fermés; elles ont eu pour objet de démontrer que la même formule ne peut pas être appliquée dans ce cas. Les expériences du tableau n° III ont été faites dans une chambre de 100 mètres cubes de capacité, dans laquelle ne pénétrait pas l'expérimentateur qui observait les thermomètres d'une chambre voisine avec une lunette. Les expériences du tableau n° IV ont été faites dans l'amphithéâtre de physique du Collége de France.

TABLEAU N° III. — *Expériences faites dans une chambre fermée du Collége de France.*

t.	t'.	$t-t'$.	h_0.	p.	$\frac{p}{P}$.	$\frac{x}{f}$.
21°,44	17°,44	4°,00	760mm,13	0gr,605	0,5649	0,6644
21,65	17,73	3,92	757,03	0,624	0,5743	0,6745
22,06	18,08	3,98	756,75	0,644	0,5775	0,6716
22,47	18,41	4,06	756,27	0,659	0,5769	0,6689
22,39	18,48	3,91	758,50	0,661	0,5816	0,6831
23,52	19,32	4,20	758,49	0,686	0,5652	0,6663
23,38	18,02	5,36	758,61	0,594	0,4930	0,5814
23,73	18,44	5,29	757,40	0,598	0,4889	0,5902
25,75	19,81	5,94	755,33	0,652	0,4731	0,5656
23,44	18,97	4,47	758,28	0,669	0,5530	0,6457

Tableau N° IV. — *Expériences faites dans l'amphithéâtre de physique.*

NUMÉRO de l'aspirateur.	THERMOMÈTRE sec A : t.	THERMOMÈTRES mouillés : t'.		$t - t'$.	h_0.	POIDS de l'eau trouvé : p.	FRACTION de saturation trouvée : $\frac{p}{P}$.	FRACTION de saturation calculée : $\frac{x}{f}$.
"	8,06°	6,67°	6,69°	1,38°	757,39 mm	0,3585 gr	0,7525	0,8187
"	8,29	6,52	6,55	1,75	762,92	0,344	0,7107	0,7709
"	9,15	7,23	7,23	1,92	764,98	0,345	0,6738	0,7582
2	15,71	12,14	12,20	3,54	751,59	0,460	0,597	0,652
"	16,19	12,49	12,55	3,67	752,35	0,461	0,581	0,645
"	16,32	12,65	12,71	3,64	751,36	0,463	0,580	0,649
"	14,78	12,01	11,98	2,78	752,97	0,474	0,653	0,715
"	15,25	12,34	12,34	2,91	735,43	0,479	0,640	0,706

Les fractions de saturation, calculées avec la formule, sont ici beaucoup plus fortes que celles que l'on déduit des pesées directes de l'eau renfermée dans l'air; en d'autres termes, la température t', marquée par le thermomètre mouillé, n'est pas assez abaissée par la vaporisation de l'eau qui se fait à sa surface pour donner dans la formule la véritable force élastique x de la vapeur. Cette circonstance tient évidemment à ce que l'air se trouve beaucoup moins agité qu'à l'extérieur.

Les expériences inscrites dans le tableau suivant, n° V, comparées à celles du tableau n° IV, le prouvent d'une manière tout à fait évidente. Le psychromètre étant placé dans l'amphithéâtre de physique, exactement comme dans les expériences du tableau n° IV, on a ouvert deux grandes fenêtres des deux côtés opposés. Les thermomètres étant placés entre les deux fenêtres, se sont trouvés exposés à un courant d'air assez fort. Les indications de l'appareil se sont immédiatement rapprochées de celles qu'il aurait données à l'air libre.

Tableau N° V. — *Expériences dans l'amphithéâtre de physique, les deux fenêtres opposées ouvertes.*

ASPIRATEUR	t.	t'.		$t-t'$.	h_0	p.	$\frac{p}{P}$.	$\frac{x}{f}$.
	°	°	°	°	mm	gr		
N° 2.	17,49	11,54	11,60	5,92	750,97	0,382	0,444	0,469
"	17,21	11,50	11,62	5,65	753,06	0,394	0,468	0,486
"	17,45	11,60	11,71	5,80	752,56	0,389	0,454	0,478
"	13,01	10,05	10,11	2,93	755,73	0,431	0,665	0,683
"	14,05	10,72	10,80	3,29	755,68	0,440	0,636	0,658
"	16,19	11,88	11,95	4,28	755,11	0,450	0,570	0,589
"	16,20	12,25	12,33	3,91	754,70	0,474	0,598	0,623

Ces expériences démontrent de la manière la plus évidente que la formule ne peut pas rester la même pour les divers états d'agitation de l'air.

Il était important de reconnaître dans quelles limites une agitation moyenne de l'air pouvait influer sur la formule du psychromètre. On pourrait croire qu'il doit être facile de résoudre la question en faisant des observations dans une localité très-découverte, sur deux psychromètres, l'un exposé au vent et l'autre abrité; mais on ne peut pas admettre dans ce cas que les deux instruments sont plongés dans le même air, et la présence de l'écran influe beaucoup sur le psychromètre abrité, parce qu'il apporte un changement considérable dans la nature de l'enceinte; d'ailleurs la vitesse du vent est tellement variable d'un instant à l'autre, qu'on ne sait à quel moment noter les indications des thermomètres.

Je crois avoir obtenu des conditions plus favorables dans l'expérience suivante :

Le petit psychromètre étant placé dans les mêmes circonstances que dans les expériences du tableau n° V, j'ai disposé le grand psychromètre à une distance de $0^{m},3$ du premier

au-devant de l'ouverture d'un tuyau en tôle, de $0^m,25$ de diamètre, qui se trouvait concentrique avec l'axe d'un ventilateur aspirant, à aubes courbes, de M. Combes. Les psychromètres se trouvaient ainsi disposés dans une grande cour, à 2 mètres des murs du bâtiment et à 7 mètres au-dessus du sol, et à une distance de $3\frac{1}{2}$ mètres de la roue du ventilateur.

En faisant tourner le ventilateur, l'air aspiré entrait dans le tuyau et sortait tangentiellement à la circonférence. La vitesse du courant d'air à l'orifice du tuyau était estimée d'après le nombre de tours que faisait par minute la manivelle de la roue qui mettait en mouvement le ventilateur. On avait déterminé par des expériences préliminaires la relation qui lie la vitesse du courant d'air avec le nombre de tours de la manivelle. A cet effet, on avait placé à l'orifice du tuyau, dans la position que devaient occuper les thermomètres du psychromètre, un petit anémomètre de M. Combes, construit par M. Neumann, et dont la formule avait été déterminée avec beaucoup de soin par cet habile artiste. On a déterminé le nombre de tours faits pendant 1 minute par l'axe des ailettes de l'anémomètre, lorsque la manivelle faisait, d'une manière sensiblement uniforme, 10, 20, 30, etc., tours par minute. On a construit sur ces observations une courbe au moyen de laquelle on a obtenu facilement les vitesses v du courant d'air, inscrites dans la dernière colonne du tableau. Ces vitesses représentent le nombre de mètres parcouru par le courant d'air en 1 seconde.

Ainsi, dans cette expérience, les deux psychromètres se trouvent dans le même air, mais l'air qui enveloppe le psychromètre B est soumis au courant déterminé par le ventilateur. Les résultats de cette expérience sont renfermés dans le tableau suivant.

NUMÉROS des expériences.	PSYCHROMÈTRE A DANS L'AIR EN REPOS					PSYCHROMÈTRE B DANS L'AIR EN MOUVEMENT					
	sec.	humide.	$t - t'$.	f.	$\frac{f}{F}$.	sec.	humide.	$t - t'$.	f.	$\frac{f}{F}$.	v.
	°	°	°	mm		°	°	°	mm		m
1.	19,17	14,27	4,90	9,440	0,571	19,78	14,61	5,17	9,563	0,557	"
2.	19,09	14,34	4,75	9,577	0,583	18,88	14,21	4,67	9,519	0,586	3,25
.	18,74	14,13	4,66	9,462	0,587	18,57	13,99	4,58	9,389	0,589	2,67
4.	18,87	14,06	4,86	9,296	0,573	19,67	14,69	4,98	9,729	0,571	"
5.	19,04	14,13	4,96	9,298	0,567	18,84	13,97	4,87	9,220	0,569	5,07
6.	18,82	14,01	4,85	9,271	0,573	18,67	13,88	4,79	9,199	0,574	5,07
7.	19,06	13,89	5,22	8,971	0,547	19,61	14,34	5,27	9,294	0,548	"
8.	19,47	14,17	5,35	9,116	0,541	19,13	13,84	5,39	8,839	0,533	5,23
9.	19,25	13,91	5,39	8,893	0,535	19,06	13,76	5,30	8,831	0,538	5,78
10.	19,36	14,25	5,16	9,284	0,555	19,15	13,94	5,21	9,033	0,548	8,55
11.	19,41	14,04	5,42	8,975	0,534	19,88	14,37	5,51	9,187	0,532	"
12.	19,50	13,84	5,71	8,665	0,514	19,25	13,42	5,83	8,286	0,498	8,20
13.	19,52	13,72	5,85	8,500	0,503	19,27	13,43	5,84	8,288	0,498	8,20

On voit, dans ce tableau, que dans les expériences 1, 4, 7 et 11, pendant lesquelles le ventilateur ne fonctionnait pas, les deux thermomètres du psychromètre B ont marqué des températures notablement plus élevées que les deux thermomètres du psychromètre A. C'est le contraire qui a lieu aussitôt que le courant d'air prend une vitesse plus grande que 2 mètres par seconde. Cette circonstance tient à ce que la présence du tuyau gène beaucoup le mouvement de l'air autour du psychromètre B, et à ce qu'elle change notablement une grande partie de l'enceinte rayonnante qui exerce son influence sur ce psychromètre.

Si la vitesse du courant d'air n'avait aucune influence sur la formule du psychromètre, les valeurs de f seraient les mêmes pour les deux instruments. Or, on remarque dans le tableau que dans les expériences 1, 4, 7 et 11, qui répondent à un repos du ventilateur, les forces élastiques de la vapeur, calculées d'après le psychromètre B, sont plus fortes de quelques dixièmes de millimètre que celles déduites du psychromètre A; mais que dans toutes les autres observations pendant lesquelles le ventilateur a fonctionné, les forces élastiques données par le psychromètre B sont, au contraire, un peu plus faibles que celles fournies par le psychromètre A; mais les différences entre ces tensions calculées ne dépassent pas $0^{mm},3$, c'est-à-dire environ $\frac{1}{40}$ de la valeur totale pour des vitesses du courant d'air de 8 mètres par seconde. Les fractions de saturation inscrites dans les colonnes $\frac{f}{F}$ présentent des différences encore plus faibles.

On peut conclure de ces expériences que l'agitation de l'air influe certainement sur la formule du psychromètre, mais que *lorsque l'instrument est exposé à l'air libre, la même formule peut être adoptée, tant que la vitesse du vent ne dépasse pas* 5 *ou* 6 *mètres par seconde.*

Lorsqu'on suit les indications d'un psychromètre exposé

dans un lieu découvert et par un vent un peu fort, on observe des variations beaucoup plus grandes que celles que nous avons constatées dans les expériences précédentes. Ces variations ne sont plus produites seulement par l'agitation de l'air, il faut les attribuer à ce que le vent amène successivement en présence du psychromètre des masses d'air qui renferment des quantités d'humidité souvent très-différentes. Cette circonstance est facile à constater quand on fait les mêmes observations avec l'hygromètre condenseur, page 198.

J'ai cherché à reconnaître si une même formule pouvait être adoptée dans des expériences faites *à l'air libre*, mais sous des pressions très-différentes de l'atmosphère. Il fallait pour cela exécuter dans des localités très-élevées les mêmes expériences que j'avais faites à Paris ; ne pouvant pas me livrer moi-même à ces expériences, j'ai prié M. Marié, un de mes élèves, de les exécuter.

Ce jeune physicien a fait deux séries d'expériences, l'une à Saint-Étienne pendant les mois de mai et juin 1843, sous une pression moyenne du baromètre de 705 millimètres ; l'autre, sur le mont Pila, sous une pression de 655 millimètres.

Les expériences de M. Marié ont été faites par les mêmes méthodes que les miennes, mais elles présentent des irrégularités beaucoup plus grandes. Ces expériences ont eu lieu dans des circonstances peu favorables, les thermomètres ont varié souvent de plusieurs degrés pendant la durée d'une même expérience : il devient alors très-difficile d'évaluer par le calcul la quantité moyenne d'humidité, à moins que les observations des thermomètres ne soient faites à des intervalles de temps très-rapprochés, ce qui malheureusement n'a pas eu lieu dans les expériences de M. Marié.

Enfin M. Izarn a bien voulu, de son côté, faire quelques expériences dans les Pyrénées, pendant le mois de juillet 1844. Ces dernières expériences ont été faites en observant,

d'un côté, les indications du psychromètre qui a servi aux observations des tableaux n° I, deuxième série, et n° III, et en déterminant, de l'autre côté, le point de saturation de l'air au moyen de mon hygromètre condenseur.

PSYCHROMÈTRE			CONDENSEUR		FRACTION DE SATURATION.	
t.	t'.	$t-t'$.	θ.	H_0.	Condenseur.	Psychromètr.
20°,12	17°,37	2°,75	15°,39	700mm	0,7437	0,7632
20,68	16,77	3,91	15,34	"	0,7157	0,6746
20,56	16,91	3,65	14,99	"	0,7047	0,6937
20,92	18,45	2,47	16,62	"	0,7651	0,7903
20,55	18,29	2,26	16,70	"	0,7864	0,8055
20,32	18,22	2,10	16,63	"	0,7942	0,8177
13,50	11,53	1,97	9,22	"	0,7542	0,7937
13,60	11,56	2,04	9,32	"	0,7548	0,7871
13,44	11,51	1,93	9,37	"	0,7652	0,7975
14,13	11,97	2,16	9,43	"	0,7350	0,7786

Les expériences de M. Izarn donnent pour $\frac{x}{f}$ des valeurs un peu plus grandes que celles que l'on déduit de l'observation de la température du point de rosée sur le condenseur.

Les expériences de M. Marié donnent, en général, le même résultat.

Mais les différences ne sont pas plus grandes que celles que nous avons trouvées entre les résultats de la pesée directe et ceux déduits de la formule du psychromètre, dans les expériences faites à Paris : ce qui semblerait indiquer que la même formule peut être employée aux différentes hauteurs dans l'atmosphère. Cependant je ne regarde pas les expériences précédentes comme suffisamment concluantes pour décider la question. Il conviendra de faire des expériences plus nombreuses et dans des conditions très-favo-

rables, en comparant les indications moyennes du psychromètre avec les résultats donnés par la méthode chimique, ou en observant comparativement, de 5 minutes en 5 minutes, pendant plusieurs heures, le pyschromètre et mon hygromètre condenseur, et comparant les résultats moyens donnés par les deux instruments; mais il convient de ne rien conclure de quelques observations isolées, surtout si l'air est très-agité, parce que, les deux instruments ne jouissant pas de la même sensibilité, il est difficile de décider si leurs indications simultanées correspondent à un même état de l'air.

M. Izarn se propose de faire, dans les Pyrénées, de nouvelles recherches sur ce sujet pendant l'été de 1845.

L'ensemble de ces déterminations fait voir qu'en adoptant, pour les observations faites à l'air libre, la formule numérique

$$x = f' - \frac{0,429\,(t-t')}{610-t'}.h,$$

on obtient des forces élastiques x un peu trop fortes ; il suffirait, par conséquent, pour approcher davantage des valeurs réelles, de remplacer le coefficient 0,429 par un coefficient un peu plus grand. Le coefficient 0,480 amène une coïncidence presque complète entre les résultats calculés et les résultats trouvés par l'observation directe, dans les fractions de saturation qui dépassent 0,40; mais il produit une différence plus grande que le coefficient 0,429, et en sens inverse pour des fractions de saturation plus faibles. Il semble résulter de là que le coefficient B de la formule (4) dépend de $(t-t')$; ce qui tient évidemment à ce que l'air enlève proportionnellement plus de vapeur quand il est très-sec que lorsqu'il s'approche de la saturation.

Pour représenter les déterminations faites dans des espaces clos, comme celles des tableaux n°s III et IV, il faudrait adopter un coefficient b [illegible] plus élevé.

Si la températ[illegible] mètre mouillé descend au-

dessous de zéro, l'eau qui enveloppe la boule se gèle, de sorte que c'est de la glace qui s'évapore; la valeur de λ doit alors être remplacée par $610 + 79 = 689$. Il conviendra de chercher, par des expériences directes, jusqu'à quel point la formule ainsi modifiée fera concorder les indications du psychromètre dans ces basses températures avec les résultats obtenus simultanément par la méthode chimique; car l'état solide de l'eau peut influer sur sa vitesse d'évaporation, et par conséquent changer les conditions d'équilibre entre les causes de réchauffement et les causes de refroidissement. Au reste, le psychromètre donnera toujours des résultats peu certains dans les basses températures, à cause des différences très-petites que présentent alors les températures des deux thermomètres.

Je ne chercherai pas, dans ce moment, à établir sur des considérations théoriques une nouvelle formule du psychromètre. Pour y parvenir avec quelque certitude, il faudrait connaître plusieurs éléments qui nous manquent encore complétement. J'ai cherché à déterminer par des expériences directes la valeur de λ, c'est-à-dire la chaleur latente que l'eau absorbe en se vaporisant dans de l'air ayant une température déterminée t; la valeur $610 - t$ que j'ai posée plus haut, a été admise par induction d'après des expériences nombreuses que j'ai faites sur la chaleur latente de la vapeur aqueuse sous différentes pressions, et que je publierai prochainement. Mais dans ces expériences je n'ai jamais opéré sous des pressions de la vapeur plus faibles que $\frac{1}{5}$ d'atmosphère, et celles-ci sont encore beaucoup plus faibles que les tensions que nous trouvons à la vapeur atmosphérique.

Pour obtenir les valeurs de λ et de γ dans les conditions où ces éléments doivent être employés dans la formule du psychromètre, j'ai imaginé une méthode d'expériences qui me paraît très-propre à les déterminer d'une manière directe. J'indiquerai ici sommairement cette méthode, bien

que je n'aie pu faire jusqu'à présent que quelques essais préliminaires; mais diverses occupations ne me permettront peut-être pas de reprendre ces recherches d'ici à quelque temps.

Un tube de verre *abcd*, à parois très-minces et ayant la forme représentée par la *fig.* 12, est renfermé dans une enceinte métallique ABCD, dans laquelle on fait le vide avec la machine pneumatique. Le tube *ef* communique avec un tube barométrique qui sert à reconnaître si le vide se conserve dans l'enceinte ABCD.

Le tube *abc* renferme une quantité d'eau pesée; son orifice *cd* est fermé par un bouchon percé de trois trous : dans l'un de ces trous est engagé un petit thermomètre très-sensible, dont le réservoir cylindrique descend jusque vers le fond du tube ; le second trou est traversé par un tube de verre qui descend jusqu'au fond du tube *abcd* et qui, par son autre extrémité, est mis en communication avec un long tube à ponce sulfurique; enfin, dans la troisième ouverture du bouchon on a adapté un tube recourbé qui ne descend que de quelques millimètres dans la partie vide du tube *abcd*. Ce tube est mis en communication avec un aspirateur. Deux tubes en U, remplis de ponce sulfurique et pesés exactement, sont interposés entre le tube *abcd* et l'aspirateur.

L'enceinte ABCD est placée dans un grand vase rempli d'eau que l'on maintient à une température rigoureusement constante.

L'appareil étant disposé, on fait passer quelques bulles d'air à travers l'eau du tube *abc*, afin de mêler toutes les couches et de permettre l'observation exacte de la température initiale du thermomètre F.

On fait couler l'eau de l'aspirateur d'une manière uniforme; l'air extérieur pénètre dans le tube S, dans lequel il se dessèche complé[illegible]raverse le tube métallique recourbé *mno*, où il [illegible]rature de l'eau ambiante;

puis il passe bulle à bulle à travers l'eau du tube *abc*. L'eau enlevée à l'état de vapeur vient se déposer dans les tubes tarés et l'on peut déterminer très-rigoureusement son poids à la fin de l'expérience. La température t du thermomètre F baisse successivement sous l'influence du courant d'air, et l'on peut suivre, au moyen d'un chronomètre, la loi de ses variations.

Le refroidissement est produit :

1°. Par la vaporisation de l'eau dans l'air sec;

2°. Par le changement qui survient dans la force élastique de l'air sec, qui, avant de traverser l'eau du tube *abc*, se trouve sous la pression H de l'atmosphère, et, après avoir traversé cette eau, se trouve sous une pression H', peu différente de H et qui est mesurée par un manomètre communiquant avec l'aspirateur; mais, de plus, l'air dans le tube *abcd* renferme une certaine quantité de vapeur dont je supposerai la force élastique f constante et égale à la valeur moyenne qui a lieu pendant la durée de l'expérience.

L'air qui pénètre sec sous une pression H est ainsi ramené dans l'appareil à une pression $H' - f$: ce qui donne lieu à un abaissement de température produit par la dilatation, et que l'on peut représenter par $\alpha \frac{H - H' + f}{H}$, α étant une constante dont la valeur peut être déduite des expériences qui ont été faites pour déterminer la chaleur dégagée par la compression des gaz.

Mais le phénomène présente en même temps plusieurs causes de réchauffement qui s'opposent à l'abaissement de la température t :

1°. L'air sec arrive avec la température τ de l'eau ambiante et descend à la température t : il abandonne par conséquent une certaine quantité de chaleur ;

2°. Le tube *abcd* est placé dans une enceinte dont les parois sont à une température supérieure τ; par conséquent la température t doit s'élever par cette circonstance.

En résumé, soient :

τ la température de l'eau ambiante;

t la température du thermomètre F au bout du temps T;

ω le poids de l'air sec aspiré dans l'unité de temps;

γ la chaleur spécifique de l'air sec;

π le poids de la vapeur enlevée dans l'unité de temps et pour la température t;

λ la chaleur latente de la vapeur d'eau que nous supposerons constante dans les petites variations de t;

$k(\tau - t)$ le gain de chaleur, pendant l'unité de temps, produit par le rayonnement de l'enceinte;

M la masse de l'eau qui se trouve dans le tube *abcd* après le temps T : nous supposerons, pour plus de simplicité, que M renferme la valeur en eau de la partie mouillée du tube *abcd* du thermomètre et du tube;

H la pression barométrique extérieure;

H′ la pression barométrique dans l'aspirateur.

La quantité de chaleur perdue par l'eau pendant l'élément de temps dT qui suit le temps T est Mdt, en supposant la chaleur spécifique de l'eau constante et égale à l'unité.

La chaleur enlevée par la vaporisation de l'eau est

$$\lambda \pi dT.$$

La chaleur absorbée par l'expansion de l'air sec est

$$\omega dT . \alpha \frac{H - H' + f}{H}.$$

La chaleur abandonnée par l'air sec, en descendant de la température τ à la température t, est

$$\omega dT . \gamma (\tau - t).$$

Enfin la chaleur qui pénètre dans le tube *abc* par le rayonnement de l'enceinte est

$$k dT (\tau - t).$$

Nous avons donc l'équation

$$-\mathrm{M}\frac{dt}{d\mathrm{T}} = \lambda\pi + \omega\alpha\,\frac{\mathrm{H}-\mathrm{H}'+f}{\mathrm{H}} - \omega\gamma(\tau-t) - k(\tau-t).$$

Posons

$$\tau - t = \theta,$$

d'où

$$-dt = d\theta,$$

nous aurons

$$\mathrm{M}\frac{d\theta}{d\mathrm{T}} = \lambda\pi + \omega\alpha\,\frac{\mathrm{H}-\mathrm{H}'+f}{\mathrm{H}} - (\omega\gamma + k)\theta.$$

Plusieurs des quantités qui entrent dans cette équation dépendent des variables T et θ.

La masse M de l'eau varie avec le temps, parce qu'il s'en évapore continuellement ; mais la quantité d'eau évaporée étant petite par rapport à la masse totale, on peut supposer, sans erreur sensible, que la valeur de M reste constante et qu'elle est égale à la moyenne entre sa valeur initiale et sa valeur finale.

Le poids π de l'eau vaporisée pendant l'unité de temps dépend essentiellement de la température t de l'eau, et par suite de θ ; on peut le représenter par $\delta\omega\frac{1}{1+\alpha t}\frac{f}{760}$, δ étant la densité de la vapeur d'eau par rapport à l'air, et f la force élastique de la vapeur enlevée. Si l'on pouvait admettre que cette force élastique est égale à la tension maximum qui correspond à la température t, en d'autres termes, si l'air sec, en traversant l'eau du tube *abc*, sortait *saturé* à la température t (circonstance qu'il sera nécessaire de décider par des expériences directes), nous pourrions poser

$$f = \mathrm{A} + \mathrm{B}\,6^{t},$$

ou

$$f = \mathrm{A} + \mathrm{B}\,6^{\tau}\,6^{-\theta},$$

les constantes A, B et f étant déterminées en appliquant la formule à trois valeurs de 6 prises dans les Tables et cor-

respondant à des températures équidistantes et très-voisines des températures t qui ont lieu pendant les expériences.

Nous aurons ainsi (*) :

$$M\frac{d\theta}{dT}=\omega\delta\lambda(A+B\,6^t\,6^{-\theta})+\omega\alpha\frac{H-H'+f}{H}-(\omega\gamma+k)\theta.$$

Cette expression ne peut pas être intégrée sous forme finie. Mais si θ est petit, en d'autres termes, si t ne varie que très-peu pendant l'expérience, on peut remplacer $6^{-\theta}$ par son développement en se bornant à la première puissance de θ.

En supposant même que l'air ne sorte pas du tube *abcd* avec la quantité de vapeur qui le sature à la température t, on peut toujours poser, si t varie peu,

$$\pi=C-D.\theta,$$

C et D étant des constantes que nous chercherons à déterminer plus tard. Nous aurons alors

$$(1)\qquad M\frac{d\theta}{dT}=C\lambda+\omega\alpha\frac{H-H'+f}{H}-\theta(D\lambda+\omega\gamma+k)$$

ou

$$\frac{-d\theta(D\lambda+\omega\gamma+k)}{C\lambda+\omega\alpha\dfrac{H-H'+f}{H}-\theta(D\lambda+\omega\gamma+k)}=-\frac{D\lambda+\omega\gamma+k}{M}dT;$$

d'où

$$-\frac{D\lambda+\omega\gamma+k}{M}T=\log\left[\begin{matrix}C\lambda+\omega\alpha\dfrac{H-H'+f}{H}\\-\theta(D\lambda+\omega\gamma+k)\end{matrix}\right]+\text{const.}$$

Pour $T=0$ nous aurons

$$\theta=\theta_0;$$

par suite,

$$0=\log\left[C\lambda+\omega\alpha\frac{H-H'+f}{H}-\theta_0(D\lambda+\omega\gamma+k)\right]+\text{const.}$$

(*) Nous supposons q ... ns le terme $\frac{H-H'+f}{H}$ et qu'il ...st égal à la valeur moye ... it l'expérience.

En substituant pour la constante, sa valeur déduite de cette expression, il vient

$$(2)\quad T=\frac{M}{D\lambda+\omega\gamma+k}\log\frac{C\lambda+\omega\alpha\frac{H-H'+f}{H}-\theta_0(D\lambda+\omega\gamma+k)}{C\lambda+\omega\alpha\frac{H-H'+f}{H}-\theta(D\lambda+\omega\gamma+k)}.$$

La constante k qui entre dans cette formule sera déterminée par des expériences directes sur la loi du réchauffement du thermomètre F, lorsque l'eau du vase *abcd* n'est pas traversée par un courant d'air, mais qu'elle se trouve continuellement agitée par un petit agitateur en clinquant que l'on fait mouvoir à travers l'une des ouvertures du bouchon.

En employant, pour ces expériences, un aspirateur à écoulement constant et d'une grande capacité, on pourra faire plusieurs déterminations consécutives sans arrêter le courant d'air. Il suffira pour cela de recueillir l'eau de l'aspirateur dans un vase jaugé et d'observer la variation de t pendant le temps que ce vase met à se remplir. Il sera facile d'ailleurs de recueillir la quantité d'eau vaporisée pendant la durée de chacune de ces expériences, en interposant entre l'aspirateur et le tube *abcd* deux systèmes A et B de tubes desséchants tarés, et des robinets convenablement disposés, de façon à ce que l'on puisse diriger à volonté le courant d'air à travers le système A ou à travers le système B.

En continuant l'expérience pendant un temps suffisamment long, il arrive nécessairement un moment où la température t deviendra sensiblement stationnaire; il y aura alors équilibre entre les causes de réchauffement et les causes de refroidissement. L'équation (2) donnera ce cas en posant $\frac{d\theta}{dT}=0$ ou $T=\infty$; on a alors, appelant Θ la valeur de θ qui correspond à ce cas,

$$C\lambda+\omega\alpha\frac{H-H'+f}{H}-\Theta(D\lambda+\omega\gamma+k)=0;$$

d'où

$$(3) \qquad \Theta = \frac{C\lambda + \omega\alpha\dfrac{H - H' + f}{H}}{D\lambda + \omega\gamma + k}$$

ou

$$(4) \qquad \lambda = \frac{(\omega\gamma + k)\,\Theta - \omega\alpha\dfrac{H - H' + f}{H}}{C - D\Theta}.$$

Mais on a évidemment, dans ce cas, en désignant par P le poids de l'eau vaporisée pendant un certain temps au moment de l'état stationnaire,

$$P = (C - D\Theta)(T - T_0),$$

d'où

$$C - D\Theta = \frac{P}{T - T_0};$$

par suite,

$$\lambda = \frac{(\omega\gamma + k)\,\Theta - \omega\alpha\dfrac{H - H' + f}{H}}{\dfrac{P}{T - T_0}}.$$

Ainsi, en faisant une détermination au moment de l'état stationnaire, on obtient immédiatement une valeur de λ en fonction de γ et des données du problème.

Dans le cas général, on aura pour déterminer les deux constantes C et D une première relation dans l'intégrale qui représente la quantité totale d'eau vaporisée pendant une expérience.

Soit, en effet, P le poids de l'eau condensée dans les tubes à ponce sulfurique, nous aurons

$$P = \int_{T_0}^{T} \pi\, dT = \int_{T_0}^{T} (C - D\theta)\, dT,$$

que nous pouvons écrire de la manière suivante :

$$P = \int_{T_0}^{T} dT \left\{ C + \frac{D}{D\lambda\omega\gamma + k} \begin{bmatrix} C\lambda + \omega\alpha \dfrac{H - H' + f}{H} \\ -(D\lambda + \omega\gamma + k)\,\theta \end{bmatrix} - \frac{D\left(C\lambda + \omega\alpha \dfrac{H - H' + f}{H}\right)}{D\lambda + \omega\gamma + k} \right\},$$

ou, en vertu de l'équation (1),

$$P = \int_{T_0}^{T} \left[C + \frac{DM}{D\lambda + \omega\gamma + k} \frac{d\theta}{dT} - \frac{D\left(C\lambda + \omega\alpha \dfrac{H - H' + f}{H}\right)}{D\lambda + \omega\gamma + k} \right] dT,$$

ou, en vertu de l'équation (3),

$$P = \int_{T_0}^{T} (C - D\Theta)\, dT + \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{MD}{D\lambda + \omega\gamma + k}\, d\theta;$$

par conséquent,

$$(5) \qquad P = (C - D\Theta)(T - T_0) + \frac{DM}{D\lambda + \omega\gamma + k}(\theta - \theta_0).$$

Ainsi, en faisant une série continue d'expériences au moyen d'un aspirateur de très-grande capacité, depuis la température $t = \tau$, jusqu'au moment où t deviendra stationnaire, on pourra former plusieurs équations analogues à (2) et une équation finale (4). Ces équations pourront servir à déterminer λ et γ. Mais, pour faire cette détermination avec le plus de succès possible, il conviendra de choisir parmi ces équations celles dans lesquelles les quantités λ et γ exercent les influences les plus différentes. Ainsi, dans les premières déterminations, où t est peu différent de τ, λ exerce sa plus grande influence dans l'équation des quantités de chaleur et γ sa plus petite influence. Au contraire, dans l'équation (4) qui s'applique à l'état stationnaire, λ exerce sa plus petite influence et γ son influence la plus grande.

En faisant plusieurs séries d'expériences à des températures τ de plus en plus élevées, on pourra s'assurer si λ

varie sensiblement avec la température entre les limites des températures atmosphériques.

La méthode que je viens de décrire sommairement permet de résoudre plusieurs questions, dont je me bornerai à indiquer les plus importantes.

1°. En plaçant dans le tube *abcd* de l'acide sulfurique concentré et faisant traverser cet acide, non plus par de l'air sec, mais par de l'air saturé d'humidité, la température du thermomètre s'élèvera, et l'on obtiendra des relations entre les quantités λ, γ, et la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau.

2°. En plaçant dans le tube *abcd* divers liquides volatils et en faisant traverser par un courant d'air sec d'une vitesse uniforme et déterminée, on obtiendra des relations desquelles il sera facile de déduire les chaleurs latentes de vaporisation de ces diverses substances.

3°. Enfin, en faisant passer à travers une même quantité d'eau ou d'un autre liquide renfermée dans le tube *abcd* des courants uniformes et constants des différents gaz insolubles ou peu solubles dans le liquide, on pourra comparer les chaleurs spécifiques de ces gaz. Il sera surtout facile de reconnaître, par l'observation des températures stationnaires auxquelles sera amené le thermomètre F (la température τ étant rigoureusement la même dans les deux expériences), si deux gaz ont des capacités calorifiques égales ou différentes.

FAITS

Pour servir à l'histoire de la cire des abeilles ;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

M. Lewy a publié, il y a quelques temps, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XVI, page 675, l'extrait d'un travail sur la cire des abeilles, dans

lequel il est arrivé à conclure qu'il n'y a, entre les principes de la cire et ceux des corps gras ordinaires, d'autre différence que celle qui résulte d'une oxydation plus ou moins avancée. Selon ce chimiste, en effet, la cire peut se convertir en acide stéarique en fixant tout simplement de l'oxygène.

Il m'a paru intéressant de vérifier cette assertion dans d'autres réactions, en examinant les produits qui se forment dans la distillation sèche de la cire, ainsi que ceux de l'action de l'acide nitrique.

Avant d'exposer mes résultats, je dois dire que les formules adoptées par M. Lewy pour la cire et l'acide stéarique ne me paraissent point exactes. En considérant les nombreuses analyses qui ont été faites de ce dernier corps, il me paraît évident qu'il faut le représenter par la formule

$$C^{18}H^{18}O^{2}$$

qui en fait un homologue des acides margarique, éthalique, myristique, butyrique, acétique, etc. Voici, en effet, les analyses sur lesquelles cette formule s'appuie:

Acide stéarique.

	Chevreul (1).	Redtenbacher (2).						
Carbone.......	76,4	76,5	75,4	75,9	75,8	75,6	75,6	75,8
Hydrogène.....	12,4	13,0	12,8	13,1	13,0	13,0	12,6	12,8

	Stenhouse (3).			Erdmann (4).		
Carbone.......	75,8	75,6	75,9	76,3	76,7	76,5
Hydrogène	12,7	12,8	12,9	12,8	12,8	12,8

	Lewy (5).		
Carbone.......	76,73	77,03	76,71
Hydrogène.....	12,86	12,81	12,74

(1) *Recherches sur les corps gras,* page 21.

(2) *Revue scientifique,* tome II, page 199.

(3) *Revue scientifique,* tome IV, page 21. L'acide stéarique avait été extrait en beurre de cacao.

(4) *Journal für prakt. Chemie,* tome XXV, page 497. Ces analyses ont été exécutées à l'aide d'un courant de gaz oxygène.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XVI, p. 677. L'acide stéarique provenait de l'action de la potasse sur la cire.

La formule

$$C^{19} H^{38} O^{2}$$

exige (1) :

Carbone.........	76,5
Hydrogène.......	12,8

Dès lors, la formule de la cérine devient

$$C^{19} H^{38} O,$$

homologue du blanc de baleine et de l'aldéhyde; et la transformation de la cérine en stéarate par la potasse s'exprime ainsi :

$$C^{19} H^{38} O + (KH) O = C^{19} (H^{37} K) O^{2} + H^{2}.$$

Voici les résultats obtenus par M. Lewy à l'analyse de la cérine et mis en regard avec les nombres exigés par notre formule :

	Calculé.	Trouvé.	
Carbone............	80,8	80,53	80,23
Hydrogène..........	13,4	13,61	13,30
Oxygène............	5,8	5,86	6,47

D'après cela, la cérine serait la véritable aldéhyde stéarique, la myricine correspondrait au métaldéhyde ou à l'étaldéhyde.

On verra, d'ailleurs, que nos formules sont parfaitement d'accord avec les produits de décomposition de la cire.

Distillation sèche de la cire.

Dans la distillation de la cire, j'ai observé, en général, les phénomènes qui ont déjà été décrits par M. Ettling (2). Il se condense dans le récipient une matière solide, blanche et granulée, noyée dans un liquide huileux, et pendant toute la durée de l'opération, il se développe un mélange gazeux d'acide carbonique et d'hydrogène bicarboné. Les parties condensées se composent d'un acide gras, d'un hydrogène carboné solide et de plusieurs hydrogènes carbonés liquides; les matières deviennent de plus en plus impures à

(1) C = 75, H = [illegible] 'es anciens équivalents adoptés en France, ce serait C^{76} [illegible] 5.

(2) *Annalen der Ph*[illegible] ge 251.

mesure qu'on approche du terme de l'opération, et quelquefois, quand les derniers restes de cire sont charbonnés, on obtient une petite quantité d'une matière solide rougeâtre. Si l'on fractionne les produits, on remarque que l'acide gras passe le premier, tandis que l'hydrogène carboné solide distille ensuite; dans les dernières portions apparaissent surtout les hydrogènes carbonés liquides. Quand on distille rapidement, il ne reste presque pas de résidu charbonneux.

Les premières portions de la distillation de la cire se saponifient presque complétement; il surnage à peine quelques parcelles d'hydrogène carboné solide. Le savon donne, par l'acide chlorhydrique (1), un acide gras entièrement blanc; cristallisé une ou deux fois dans l'éther légèrement alcoolisé, cet acide fondait exactement à 60 degrés, et se prenait par le refroidissement en une masse radiée.

$0^{gr},302$ de cet acide préalablement fondu ont donné 0,832 d'acide carbonique et 0,350 d'eau, c'est-à-dire, en centièmes :

Carbone...........	75,1
Hydrogène.........	12,8
Oxygène...........	12,1
	100,0

Or, la formule

$$C^{17}H^{34}O^{2}$$

de l'acide margarique exige :

C^{17}...........	1275,0	75,6
H^{34}...........	212,5	12,6
O^{2}...........	200,0	11,8
	1687,5	100,0

C'était donc bien de l'acide margarique, comme MM. Boudet et Boissenot, ainsi que M. Ettling, l'avaient soupçonné. On sait que l'acide stéarique se décompose aussi, dans les mêmes circonstances, en acide margarique.

(1) Quand on décompose le savon par l'acide sulfurique, on remarque aussi une légère odeur acide, provenant peut-être d'un peu d'acide acétique (homologue de l'acide margarique).

L'hydrogène carboné solide qui accompagne ce dernier, dans la distillation de la cire, est la paraffine, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Ettling. Ce corps, que je considère comme un homologue du gaz des marais, renferme, suivant les analyses plus récentes de M. Lewy (1),

$$C^{20}H^{42} \text{ et } C^{24}H^{50}.$$

S'il s'agit de donner la préférence à l'une ou à l'autre de ces deux formules, on peut, je crois, se baser sur le point d'ébullition de la paraffine (2), attendu que la densité de la vapeur de ce corps n'a pas décidé la question. M. Lewy a observé ce point entre 370 et 380 degrés; cette indication me semble être un peu trop basse, comme c'est le cas de toutes les déterminations de ce genre faites sans précautions particulières. Or, en comparant avec le point d'ébullition (160 degrés) de l'essence de térébenthine ($C^{10}H^{16}$ = 2 vol.), les degrés qui correspondraient aux deux formules

$$C^{20}H^{42} \text{ ou } C^{24}H^{50},$$

on trouve, à l'aide des deux facteurs $-7,5$ et $+35,5$ que j'ai adoptés pour $\frac{\delta}{D}$ et $\frac{\delta'}{D'}$:

$C^{20}H^{42}$ bout à 320 degrés,
$C^{24}H^{50}$ bout à 402 degrés.

On voit donc que la formule

$$C^{24}H^{50}$$

s'accorderait le mieux avec le point d'ébullition de la paraffine. Au reste, suivant cette formule, cet hydrogène carboné serait pour la cérosie $C^{24}H^{50}O$, considérée comme un alcool, ce que le gaz des marais est pour l'esprit de bois.

Je passe aux hydrogènes carbonés huileux. Quand on traite par une lessive de potasse la partie huileuse qui passe dans la distillation de la cire, et qui est franchement acide, elle lui cède encore beaucoup d'acide margarique; l'huile

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 395.

(2) Voyez à cet égard ma Note *Sur le point d'ébullition des hydrogènes carbonés*.

neutre, étant soumise à la rectification, passe aisément, et il reste enfin un résidu qui ne distille que si l'on renforce beaucoup le feu. Ce résidu se concrète par le refroidissement; c'est encore de la paraffine.

Il est difficile de décolorer complétement l'huile par une simple rectification; elle est ordinairement jaune ou verdâtre, mais on l'obtient aisément incolore en la rectifiant sur un petit fragment de potassium, après l'avoir desséchée sur du chlorure de calcium.

L'huile incolore, quoique donnant toujours les mêmes proportions de carbone et d'hydrogène carboné, quelle que soit l'époque à laquelle on la recueille en la distillant, cette huile, dis-je, n'est cependant pas un principe unique; c'est un mélange de deux ou de plusieurs hydrogènes carbonés isomères et homologues entre eux. En effet, le liquide commence à bouillir à 160 ou 180 degrés; ce point dépasse peu à peu 200, s'élève jusqu'à 220 degrés et même au delà : cela dépend de la température plus ou moins élevée à laquelle la cire a été distillée. M. Ettling a eu entre les mains un produit beaucoup plus volatil, car il bouillait à 137 degrés.

Une huile dont le point d'ébullition s'élevait assez rapidement jusqu'à 212 degrés, où il restait constant, a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,376 ont donné 1,177 d'acide carbonique et 0,495 d'eau;

ce qui fait en centièmes :

Carbone..........	85,4
Hydrogène.........	14,6
	100,0

Le rapport CH^2 exige :

C..........	75,0	85,7
H^2.........	12,5	14,3
	87,5	100,0

Deux autres échantillons, bouillant à des températures différentes, ont donné les mêmes résultats.

J'ai pris la densité de la vapeur de l'huile précédente; voici mes résultats :

Excès de poids du ballon........	$0^{gr},714$
Température de l'air...........	24°
Pression atmosphérique.........	$756^{mm},5$
Température de la vapeur.......	278°
Capacité du ballon.............	$296^{cc},5$
Air restant....................	$4^{cc},5.$

Ces nombres correspondent à une densité de $5^{o},52$.

L'analyse précédente indiquant entre le carbone et l'hydrogène le rapport atomique de C : H : : 1 : 2, cette densité correspondrait sensiblement à la formule

$$C^{12}H^{24},$$

car on a, en effet :

$$\begin{array}{ll} C^{12}\ldots\ldots & 9,912 \\ H^{24}\ldots\ldots & 1,656 \\ \hline & 11,568 \end{array}$$

$$\frac{11,568}{2} = 5,78$$

La densité trouvée est plus faible que la densité calculée; mais cela s'explique si l'on considère que le produit sur lequel on avait opéré contenait probablement encore un ou plusieurs autres hydrogènes carbonés isomères, mais d'une densité différente : aussi je n'attache pas grand prix à la formule précédente. J'ai voulu seulement attirer l'attention des chimistes sur la formation de ces hydrogènes carbonés isomères du gaz oléfiant, et qui me paraissent représenter des homologues de ce corps, c'est-à-dire qu'ils sont, pour certains acides unibasiques, homologues de l'acide acétique, ce que le gaz oléfiant est lui-même pour ce dernier.

J'ai fait une expérience qui prouve bien, ce me semble, l'homologie des hydrocarbures huileux de la cire avec le gaz oléfiant. On sait que, lorsqu'on soumet celui-ci à l'action directe du chlore, il fixe Cl^2 en se transformant en liqueur des Hollandais $C^2H^4 + Cl^2$. Or, si un mélange de plusieurs huiles homologues au gaz oléfiant (soit C^6H^{12}, $C^{10}H^{20}$, $C^{12}H^{24}$, etc.) est soumis à l'action du même agent, on

doit obtenir des homologues de la liqueur des Hollandais (soit $C^6H^{12}+Cl^2$, $C^{10}H^{20}+Cl^2$, $C^{12}H^{24}+Cl^2$, etc.), c'est-à-dire que le chlore n'enlevant pas d'hydrogène, le rapport 1 : 2 entre le carbone et l'hydrogène doit se maintenir dans le produit. Je fis donc passer du chlore dans un semblable mélange d'hydrogènes carbonés huileux, formé par la distillation sèche de la cire. La matière s'échauffa beaucoup; il se dégagea à peine quelques vapeurs d'acide chlorhydrique, et le chlore fut absorbé en grande quantité. Quand l'absorption fut complète, je balayai l'excès de chlore par un courant d'acide carbonique sec. Le produit était un peu jaunâtre, limpide, avait l'odeur forte et particulière aux corps chlorés, et ne fumait pas à l'air; il était plus pesant que l'eau, et commençait à noircir quand on le chauffait vers 60 ou 80 degrés, en dégageant beaucoup d'acide chlorhydrique.

Voici les résultats de l'analyse de ce corps :

0gr,387 ont donné 0,447 d'acide carbonique et 0,189 d'eau ;

ce qui donne en centièmes :

Carbone.........	31,50
Hydrogène.......	5,39
Chlore..........	63,11
	100,00

Or, en divisant 31,50 et 5,39 par leurs équivalents respectifs, on obtient les quotients suivants :

Carbone........	2,63	1
Hydrogène......	5,39	2

c'est-à-dire que le rapport 1 : 2 entre le carbone et l'hydrogène n'avait pas changé.

Je ne veux pas m'arrêter aujourd'hui sur cette question, ayant l'occasion d'y revenir dans un prochain travail qui sera consacré à toute la série des hydrogènes carbonés homologues du gaz oléfiant.

Dans la distillation sèche du suif, il se produit le même mélange d'hydrocarbures huileux, homologues du gaz oléfiant, et identiques avec ceux que fournit la cire. J'ai ana-

lysé un semblable produit, qui contenait au moins deux hydrocarbures; après avoir été rectifié, desséché sur du chlorure de calcium, et rectifié de nouveau sur du potassium, cette huile entrait en ébullition à 190 degrés : ce point s'élevait ensuite graduellement; les dernières portions bouillaient à 245 degrés; elles sentaient différemment que les premières, dont l'odeur était bien plus suave. Voici les résultats de l'analyse de cette huile :

0gr,386 ont donné 1,205 d'acide carbonique et 0,508 d'eau, c'est-à-dire, en centièmes :

Carbone........	85,0
Hydrogène......	14,6

C'est la même composition que celle des hydrogènes carbonés de la cire.

La composition des produits pyrogénés de la cire vient entièrement à l'appui de la formule que j'ai adoptée pour cette substance. Le premier produit, l'acide margarique, présente, entre le carbone et l'hydrogène, le même rapport 1 : 2 que la cire; mais comme cet acide contient 2 équivalents d'oxygène, tandis que la cire n'en renferme que 1 seul, il est évident qu'il faut au moins 2 équivalents de cire (de cérine) pour produire l'équation d'acide margarique. Or,

$$2\,C^{19}H^{38}O = C^{17}H^{34}O^{2} + C^{21}H^{42}.$$

Comme il passe aussi de l'acide carbonique, on remarque que la quantité d'hydrogène contenue dans la cire, et correspondant au carbone de cet acide, devra devenir libre ou se fixer autre part, c'est-à-dire qu'on devra aussi obtenir, dans la distillation de la cire, un corps où il y aura *plus* d'hydrogène qu'il n'en correspond au rapport 1 : 2; ce corps est représenté par la paraffine. On a donc

$$2C^{19}H^{38}O = CO^{2} + C^{25}H^{50} + C^{13}H^{26}.$$

Pour chaque équivalent d'acide carbonique il se développera donc 1 équivalent de paraffine. En définitive, on a :

$$4\underbrace{C^{19}H^{38}O}_{\text{Cire.}} = \underbrace{C^{17}H^{34}O^{2}}_{\text{Acide margarique.}} + \underbrace{CO^{2}}_{\text{Ac. carbonique.}} + \underbrace{C^{24}H^{50}}_{\text{Paraffine.}} + \underbrace{C^{34}H^{68}}_{\text{Hyd. bicarbonés.}}$$

$C^{34}H^{68}$ est représenté dans la réaction par une série d'hydrogènes bicarbonés homologues. L'expérience fournit tous ces produits sensiblement dans les rapports indiqués par l'équation précédente.

Action de l'acide nitrique sur la cire.

Lorsqu'on fait bouillir la cire avec l'acide nitrique, on observe les mêmes phénomènes que dans l'action de ce dernier sur l'acide stéarique ou sur d'autres corps gras; il se dégage beaucoup de vapeurs nitreuses, mais l'attaque n'est pas violente et brusque, comme quand on traite, par exemple, l'huile d'olives par le même agent.

280 grammes de cire, bouillis pendant deux heures avec 1 litre d'acide nitrique ordinaire, puis abandonnés au refroidissement, se sont entièrement transformés en un gâteau solide, qui s'est complétement dissous à chaud dans le carbonate de soude en produisant une légère effervescence. Par le refroidissement, le tout s'est pris en masse; le savon était onctueux et de couleur d'abricot.

Au bout de vingt-quatre heures d'ébullition, la plus grande partie de la cire était dissoute dans l'acide nitrique; la solution était surnagée par un corps huileux ayant l'odeur du beurre rance, et qui se dissolvait entièrement dans la potasse : cette huile était acide, ne pouvait être distillée sans se décomposer, et présentait toutes les propriétés attribuées, par M. Laurent, à l'acide azoléique ou œnanthylique. La formation de cet acide a été observée, comme on sait, dans l'oxydation de l'acide stéarique, de l'acide oléique et d'autres corps gras.

Je fis ensuite bouillir la cire avec deux fois son poids d'acide nitrique, pendant plusieurs jours, jusqu'à disparition de toute substance huileuse. Les premiers grains cristallins qui se déposèrent par le refroidissement de la solution,

étaient de l'acide pimélique, comme on peut le voir par l'analyse suivante :

0gr,327 séchées à 100 degrés ont donné 0,623 d'acide carbonique et 0,229 d'eau;

d'où l'on tire :

Carbone	52,0
Hydrogène	7,8

La formule

$$C^7H^{12}O^4$$

de l'acide pimélique exige :

C^7	525,0	52,5
H^{12}	75,0	7,5
O^4	400,0	40,0
	100,0	100,0

Les eaux-mères formèrent une quantité assez copieuse de tubercules hémisphériques d'*acide adipique;* mais ceux-ci étaient sans doute mélangés d'*acide lipique,* car ils ont donné à l'analyse, sur 0,420 de matière, 0,721 d'acide carbonique et 0,249 d'eau; ce qui ferait :

Carbone	46,8
Hydrogène	6,6

La formule de l'acide adipique exige : carbone, 49,3, et hydrogène, 6,8; celle de l'acide lipique exige 46,1, hydrogène, 4,6. D'ailleurs, en évaporant davantage les liquides dont les tubercules avaient été séparés à l'aide du filtre, il se déposa des aiguilles de ce dernier acide.

Les dernières eaux-mères nitriques refusaient de cristalliser; elles se troublaient par l'eau en déposant de nouvelles quantités d'acide azoléique huileux.

Enfin, quand j'eus traité la cire par l'acide nitrique jusqu'à cessation du développement de vapeurs rouges, j'obtins de beaux cristaux d'*acide succinique*. La formation de ce corps avait déjà été observée par M. Ronalds.

On voit, d'après cela, que les produits formés par la cire sous l'influence de l'acide nitrique, sont identiques avec ceux qu'on obtient avec d'autres corps gras; leur forma-

tion vient donc aussi à l'appui de la formule que j'attribue à la cire des abeilles.

Ces nombreux produits sont loin de se former tout d'une fois, ils résultent d'une combustion successive de carbone et d'hydrogène contenus dans la cire. Je suis étonné de n'avoir pas obtenu d'acide subérique par ce corps; mais il est probable que je ne m'étais pas placé dans les circonstances convenables, l'acide subérique étant lui-même attaqué par l'acide nitrique.

C'est ici l'endroit de citer une réaction qui me paraît mériter l'attention des chimistes; je n'ai pu l'étudier davantage moi-même, faute d'une quantité suffisante de matière.

Quand on fait fondre de l'acide pimélique avec de l'hydrate de potasse, il se développe d'abord beaucoup d'eau, puis, à une température un peu supérieure, il se dégage du gaz hydrogène. Le résidu ne jaunit que légèrement; distillé avec de l'acide sulfurique, il dégage un acide volatil qui présente l'odeur fétide de l'acide valérianique; le liquide condensé, ayant été saturé par de l'ammoniaque et mélangé avec du nitrate d'argent, a donné un précipité abondant qui a noirci très-rapidement à la lumière. Une autre partie du résidu, après avoir été saturée par l'acide nitrique de manière toutefois qu'il n'y en eût pas d'excès, a donné, par le chlorure de calcium, un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique, et qui m'a semblé être de l'oxalate de chaux. Si l'acide volatil est bien l'acide valérianique, comme je le suppose, la réaction serait celle-ci:

$$C^7H^{12}O^4 + 2H^2O = C^5H^{10}O^2 + C^2H^2O^4 + 2H^2.$$

Les acides subérique, adipique, azoléique et sébacique se sont comportés de la même manière. L'acide volatil produit par l'acide sébacique avait l'odeur du beurre rance; il précipitait en blanc les sels d'argent, et le précipité noircissait en partie par l'ébullition; il y avait probablement aussi du formiate.

Ces réactions mériteraient d'être soumises à une étude suivie.

Disons, en résumé, que la cire des abeilles donne, par la distillation sèche et par l'action de l'acide nitrique, des produits dont la nature et la composition justifient entièrement l'opinion émise par M. Lewy, sur la nature de cette substance; ces produits sont en effet identiques avec ceux que l'acide stéarique et d'autres corps gras fournissent dans les mêmes circonstances.

Sur un silicate d'alumine et de potasse hydraté d'une composition nouvelle;

PAR M. ACHILLE DELESSE.

Dans la plupart des collections de minéralogie, on trouve du *disthène de Pontivy* qui est cristallisé en gros prismes bleu de ciel, ayant souvent plus de 1 décimètre de longueur et environ 1 centimètre de largeur; les intervalles laissés entre les cristaux de disthène sont remplis par une substance blanche, nacrée et lamelleuse, qui s'engage dans les faces clivables des prismes de disthène, de telle sorte qu'il serait quelquefois très-difficile de déterminer avec précision la limite des deux minéraux.

Comme cette substance ne ressemble à aucune autre décrite jusqu'à présent, j'ai fait l'étude de ses propriétés physiques et chimiques.

Elle se présente en lamelles cristallines qui sont ordinairement disposées en rayonnant autour d'un centre; elle occupe les interstices laissés par les cristaux de disthène, et tantôt elle se fond intimement avec ces cristaux, principalement suivant la face du prisme qui présente le clivage le plus facile, tantôt, au contraire, elle se termine d'une manière nette; alors les parties qui sont au contact du dis-

thène se sont moulées sur lui avec une exactitude parfaite, elles reproduisent toutes les stries et tous les indices de clivage que présentent ses faces; dans ce dernier cas aussi le disthène et la substance sont quelquefois séparés par une petite couche jaunâtre d'oxyde de fer, qui provient évidemment d'une décomposition récente du disthène ou des roches au milieu desquelles il se trouve.

En fragments, la substance est blanc-jaunâtre, fortement translucide ; elle se laisse couper au couteau : elle est formée par l'agglomération d'une multitude de petites lamelles qui indiquent une structure radiée ; ces lamelles sont parfaitement transparentes, mais on ne peut y reconnaître aucune forme cristalline.

Elle a peu de *cohésion*, mais il est très-difficile cependant de la réduire en poudre fine. Pulvérisée, elle présente des paillettes d'un blanc d'argent éclatant, avec les reflets de la nacre de perle; elle est douce au toucher, sans être onctueuse comme le talc.

Sa *dureté* est plus grande que celle du talc, car elle le raye, mais elle est moindre que celle de la chaux fluatée.

Sa densité, prise avec soin, en opérant sur de la matière bien pure, et en faisant dégager l'air sous la machine pneumatique, a été trouvée de 2,792.

En opérant sur des parties moins pures, on a obtenu des nombres qui variaient entre 2,74 et 2,82.

Dans le tube fermé, la substance, chauffée préalablement à 100 degrés, donne de l'eau ; desséchée sur l'acide sulfurique et dans le vide, elle ne perd que quelques millièmes de son poids, et elle retient toujours son eau ; cette eau est donc bien à l'état de combinaison. Sur le platine elle se gonfle et devient d'un blanc de lait.

Chauffée plus fortement, elle s'agglutine, puis elle fond, mais difficilement, en un émail blanc; elle est phosphorescente et répand une lumière éclatante.

Avec le nitrate de cobalt, elle prend une couleur bleue assez pure, quand elle est chauffée fortement.

Avec le borax, elle se dissout facilement et d'une manière complète; on a une faible coloration due au fer.

Avec le sel de phosphore, on a une perle cristalline incolore; la dissolution est bien complète, et il ne reste pas de squelette de silice.

Avec le carbonate de soude, la matière est attaquée avec effervescence; on a des squelettes d'alumine, qui tournoient dans la perle sans qu'il soit possible de les dissoudre par l'addition d'une nouvelle quantité de carbonate de soude.

Sur la feuille de platine on reconnaît qu'il n'y a pas de manganèse.

La substance est inattaquable par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale; mais quand elle a été porphyrisée avec soin, en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, on peut la décomposer d'une manière complète; la silice reste à l'état grenu et conserve la forme qu'avaient les paillettes. Après calcination, elle n'est plus attaquable par les acides.

L'analyse qualitative de la substance a appris qu'elle contient de la silice, de l'alumine, un peu de fer et de manganèse, qui ne paraissent pas être à l'état de combinaison, de la potasse et de l'eau; on n'y a pas reconnu de soude, ce qu'il était bon de constater; car le plus souvent les deux alcalis sont réunis dans les deux minéraux. Comme elle présente certains caractères du mica, on y a recherché le fluor, mais on n'en a pas trouvé.

Dans le dosage de l'eau on a reconnu que la substance a besoin d'être chauffée assez fortement pour perdre toute son eau; quand elle n'en a perdu qu'une partie, si on la met de nouveau, pendant quelques jours, en digestion dans de l'eau, puis qu'on la laisse sécher à l'air libre, on trouve qu'elle a repris ce qui lui manquait; elle a exactement la quantité d'eau qui entre dans sa composition.

Il n'en est pas de même quand, au lieu de la chauffer seulement au rouge sombre, on lui donne un coup de feu, elle a perdu toute son eau et elle ne la reprend plus.

Ce fait de la régénération du minéral, lorsqu'on le met dans l'eau, après une légère calcination, est assez important; il démontre d'abord très-bien que l'eau y entre en proportion définie, et qu'elle constitue un composé ayant une assez grande stabilité. En outre, au point de vue géologique, il fait voir qu'il serait possible que des substances minérales, ayant éprouvé l'action du feu, ou peut-être même ayant été formées par voie ignée, prissent de l'eau de combinaison postérieurement à leur formation.

Pour l'analyse quantitative, on a opéré d'abord sur 2 grammes qui ont été attaqués par le carbonate de soude; puis sur 1,5 qui a été décomposé par le nitrate de baryte au creuset d'argent. On a obtenu ainsi les résultats qui suivent :

	Carbonate de soude.	Nitrate de baryte.	Moyenne des deux analyses.	Oxygène.	Rapports.
Silice	44,95	45,48	45,22	23,49	12
Alumine	37,50	38,20	37,85	17,68	9
Oxyde de fer et de manganèse	Traces.	"	"	"	"
Potasse..............	"	11,20	11,20	1,90	1
Eau................	5,26	5,24	5,25	4,66	2
		100,12	99,52		

Les analyses qui précèdent font voir que la composition de la substance est soumise à des lois très-simples.

D'abord la quantité d'oxygène de la silice est égale à celle de toutes les bases, en y comprenant l'eau.

Si l'on représente par 1 l'oxygène des bases à 1 atome, celui de l'alumine sera représenté par 3, et celui de la silice par 4; ce qui donne, pour formule minéralogique générale,

$$Si^4Al^3R'.$$

De plus, comme l'oxygène de la potasse est à celui de

l'eau dans le rapport de 1 à 2, la formule qui conviendrait à la substance est

$$Si^{12}Al^{9}(K'Aq^{2}) = \ddot{\ddot{S}}i^{4}\ \ddot{\ddot{A}}l^{3}\ \dot{K}\dot{H}^{2}.$$

Si l'on groupe les éléments de la manière suivante :

$$\ddot{\ddot{S}}i^{3}\ddot{\ddot{A}}l + \ddot{\ddot{S}}i\dot{K} + 2\ddot{\ddot{A}}l\dot{H},$$

le minerai pourrait être considéré comme une combinaison de 1 atome de feldspath orthose,

$$\ddot{\ddot{S}}i\,\ddot{\ddot{A}}l + \ddot{\ddot{S}}i\,\dot{K},$$

avec 2 atomes de diaspore,

$$\ddot{\ddot{A}}l\,\dot{H}.$$

Ou bien, en laissant toute l'alumine combinée avec la silice, on aurait :

$$\ddot{\ddot{S}}i\dot{K} + 3\ddot{\ddot{S}}i\,\ddot{\ddot{A}}l + 2\dot{H}.$$

Par conséquent, la substance que nous venons d'étudier est une combinaison de 1 *atome de silicate neutre de potasse avec* 3 *atomes de silicate tribasique d'alumine, et avec* 2 *atomes d'eau.*

En calculant les proportions de silice, d'alumine, de potasse et d'eau, qui correspondent à la formule qui a été adoptée, on trouve les résultats suivants qui s'accordent bien avec ceux de l'analyse :

Silice.........	$4\ddot{\ddot{S}}i$	45,72
Alumine.......	$3\ddot{\ddot{A}}l$	33,15
Potasse........	$\dot{K}$	11,68
Eau..........	$2\dot{H}$	4,45
		100,00

Parmi les minéraux connus, il n'y en a aucun qui réunisse les propriétés physiques et chimiques de celui que

nous venons d'étudier; cependant, lorsqu'on examine la formule générale qui le représente,

$$\dddot{Si}\dot{R} + 3\dddot{Si}\ddot{\bar{R}} + 2\dot{\bar{H}},$$

on reconnaît qu'il ne serait peut être pas impossible d'y rapporter la *nacrite* comme formant une de ses variétés.

Les deux minéraux ont à peu près le même aspect; quant aux analyses qui ont été faites de la nacrite, elles sont déjà un peu anciennes, et, de plus, on paraît avoir donné ce nom tantôt à du talc, tantôt à du mica (1); aussi les résultats obtenus jusqu'à présent n'ont pas permis d'établir sa composition chimique; cependant la nacrite de Brunswick, dans la province du Maine, a été analysée par Tennant et Schort, qui ont trouvé :

	TENNANT.			SCHORT.		
		Oxygène.	Rapport.		Oxygène.	Rapport.
Silice........	44,60	23,2	23,2	46,00	23,90	23-90-4?
Alumine.....	33,80	15,8		35,20	16,44	16-44-3?
Potasse.......	"	"		"	"	
Chaux........	1,30	0,4		9,61	2,70	
Oxyde de fer..	7,70	1,8	25,4	2,28	0,66	
Oxyde de manganèse......	2,25	0,5		3,94	0,88	6-02-1?
Magnésie.....	3,30	1,3		"	"	
Eau..........	6,25	5,6		2,00	1,78	
	99,20			99,03		

On voit que les résultats qu'ils ont obtenus ne concordent pas beaucoup entre eux : ils donnent à peu près la même teneur en silice; mais, pour l'une de ces analyses, l'oxygène de la silice est plus grand que la somme de l'oxygène des bases; pour l'autre, il est plus petit; enfin, il y a moins d'alumine. Toutefois, en admettant qu'il doive y avoir égalité entre les deux quantités d'oxygène mention-

(1) *Rammelsberg Hansworterbuch.* Voir *Nakrin.*

nées ci-dessus, en admettant de plus, pour la nacrite de Tennant, qu'une portion de l'oxyde de fer est à l'état de peroxyde, tandis que l'autre est à l'état de protoxyde, on obtiendra le rapport de 1 à 3 entre l'oxygène des bases à 1 atome et celui des bases à 3 atomes, et on devra regarder les rapports entre les quantités d'oxygène comme égaux respectivement aux nombres 4:3:1. La formule de la nacrite serait donc

$$4\dddot{S}i\,3\ddot{R}\,3(R'\dot{H}),$$

et cette formule comprend celle que nous avons trouvée.

Nous observerons cependant que ce rapprochement, basé sur quelque similitude dans les caractères physiques, et sur les analyses que nous venons de mentionner, ne doit pas être considéré comme définitif; ce n'est qu'une indication qui a besoin d'être vérifiée par de nouvelles analyses de la nacrite d'Amérique; et, en tout cas, les deux minéraux appartiendraient seulement à la même famille.

La substance que nous avons analysée renfermant 11 pour 100 de potasse, tandis qu'il n'y en a pas dans la nacrite de Brunswick qui contient, au contraire, de la chaux, du fer et du manganèse, constitue bien une espèce minérale *nouvelle*, et distincte de cette dernière. Dans la classification méthodique des minéraux adoptée par M. Rammelsberg, qui est fondée sur la composition chimique, elle devrait être rangée dans la classe des hydrosilicates formés d'un silicate neutre et d'un silicate tribasique, et elle viendrait après la *mesotype* et la *pyrargilite* (1) : je proposerai de la nommer *damourite*, en l'honneur de M. Damour, auquel la minéralogie est redevable de l'étude d'un grand nombre de substances.

Le gisement d[illegible] minéral que nous venons d'étudier est celui du d[illegible] la staurotide, et il se trouve en

(1) *Rammel*[illegible]h, 2e partie, page 309.

abondance aux environs de Pontivy, dans le Morbihan. Haüy pensait que ces minéraux appartenaient aux terrains anciens et primitifs (1). Mais M. Dufrénoy a fait voir, dans l'explication de la carte géologique de France, que les terrains de la Bretagne, dans lesquels on trouve le disthène et la staurotide, doivent être rapportés aux terrains de transition; et c'est aussi ce que démontre d'une manière irrécusable la présence d'empreintes fossiles qui se trouvent sur des échantillons présentant les deux minéraux réunis. Cela s'accorde bien, du reste, avec la composition de la substance que nous venons d'analyser, qui contient de l'eau de combinaison, et qui doit appartenir à des terrains d'origine aqueuse; on voit de plus, d'après ce qui a été dit de l'action de la chaleur sur cette substance, que si elle se trouve dans des terrains *métamorphisés*, ils n'ont dû supporter qu'une chaleur assez faible, puisque, à une température un peu élevée, elle perd son eau pour ne plus la reprendre. Sa formation est, du reste, bien contemporaine de celle du disthène, et l'on ne peut pas supposer qu'elle ait pris naissance postérieurement, et par des infiltrations, comme cela doit avoir eu lieu pour les zéolithes dans le basalte; car elle occupe des intervalles angulaires très-grands que laissent entre eux les prismes de disthène, et, de plus, ses lamelles sont si complétement engagées dans celles du disthène avec lesquelles elles alternent, qu'il est souvent presque impossible d'assigner la limite des deux minéraux.

---

(1) Haüy, *Minéralogie*, Disthène.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	752,56	+19,8		752,00	+21,4		750,90	+20,4		749,58	+15,3		+21,5	+12,0	Très-nuageux.........	S. S. O.
2	748,30	+15,2		746,92	+15,4		747,44	+19,0		750,47	+12,5		+19,2	+12,1	Couvert..............	S. O. fort.
3	755,57	+16,9		753,52	+19,1		752,97	+21,5		753,61	+15,0		+21,5	+10,8	Couv., qq. éclaircies.	S. O.
4	754,23	+16,7		753,64	+19,7		752,72	+21,3		751,85	+15,1		+21,4	+12,8	Couv., qq. éclaircies.	S. O.
5	749,96	+16,2		748,70	+20,7		748,54	+20,7		750,86	+15,0		+21,8	+12,4	Couv., qq. éclaircies.	S.
6	753,88	+14,2		754,88	+17,1		755,57	+18,5		755,96	+15,0		+19,8	+12,8	Couv., qq. éclaircies.	O. N. O.
7	753,55	+16,8		752,18	+19,1		752,23	+14,0		753,59	+13,1		+20,7	+13,8	Nuageux..............	O.
8	755,10	+15,7		755,34	+16,3		755,23	+17,5		755,99	+14,6		+18,2	+11,2	Très-nuageux.........	O.
9	752,62	+16,2		751,78	+19,3		750,52	+18,0		751,40	+13,1		+20,9	+13,4	Couv., qq. éclaircies.	S. S. O. fort.
10	750,99	+15,9		751,14	+15,2		750,65	+17,2		751,62	+13,1		+18,4	+10,0	Couv., qq. éclaircies.	O.N.O. fort.
11	752,27	+16,0		752,33	+17,3		752,30	+17,2		752,77	+14,8		+18,8	+10,9	Couvert..............	O. S. O.
12	754,27	+16,7		754,26	+20,1		754,35	+19,2		756,74	+14,6		+20,3	+12,5	Nuageux..............	O. S. O.
13	758,85	+15,3		757,94	+18,8		757,66	+17,3		758,49	+12,9		+20,2	+11,5	Nuageux..............	O.
14	757,04	+14,1		756,33	+15,5		755,57	+15,9		755,98	+13,5		+17,2	+10,0	Couvert..............	O.
15	751,69	+12,6		751,44	+13,2		750,76	+14,8		749,87	+12,2		+15,7	+11,3	Couvert..............	S. O.
16	752,75	+13,8		752,75	+15,4		753,01	+13,7		754,57	+11,2		+15,9	+ 8 9	Nuageux..............	O.
17	755,47	+14,2		755,42	+15,1		754,78	+16,7		754,80	+12,1		+17,4	+ 9,9	Couv., qq. éclaircies.	N. E.
18	753,52	+16,3		752,28	+19,8		751,05	+19,1		748,94	+15,7		+21,3	+ 8,0	Nuageux..............	S.
19	743,84	+20,4		740,92	+24,7		739,40	+24,3		747,45	+13,5		+26,6	+15,1	Nuageux..............	S. S. O. fort.
20	752,48	+17,0		752,66	+17,6		753,48	+17,8		755,18	+14,2		+19,[illegible]	+11,0	Nuageux..............	O. fort.
21	757,98	+15,5		758,17	+18,4		758,36	+18,6		759,87	+13,1		+19,3	+ 9,9	Très-nuageux	O. S. O.
22	764,26	+16,1		763,69	+17,8		763,83	+18,5		764,50	+13,6		+19,8	+10,0	Beau, quelq. nuages..	O. N. O.
23	762,77	+18,4		761,87	+19,5		760,39	+20,6		758,80	+14,8		+21,2	+ 9,0	Beau.................	S. S. E.
24	758,31	+18,0		758,48	+20,6		758,52	+21,3		759,71	+16,1		+22,6	+10,8	Beau	O.
25	759,02	+21,3		758,53	+22,5		756,82	+23,5		756,26	+17,4		+24,2	+10,8	Beau	S. O.
26	756,39	+18,5		757,24	+19,8		757,43	+20,9		759,20	+15,8		+21,8	+13,6	Nuageux..............	O.
27	760,36	+17,4		759,90	+19,2		759,38	+18,7		762,02	+14,2		+19,9	+11,8	Très-nuageux.........	O.
28	757,62	+13,3		758,06	+14,8		758,50	+17,0		759,15	+15,3		+17,5	+11,2	Couvert.	N. E.
29	758,24	+15,8		758,51	+17,3		756,69	+20,4		757,57	+17,6		+21,0	+13,8	Couvert..............	N. N. E. fort.
30	759,00	+19,2		759,26	+21,1		758,06	+23,4		759,61	+18,1		+23,8	+14,3	Beau.	N. E. fort.
31	760,51	+18,0		760,04	+20,8		759,38	+22,4		760,42	+17,8		+22,7	+14,9	Beau	N. E. fort.
1	752,68	+16,4		751,81	+17,3		751,64	+18,8		752,49	+14,2		+20,3	+12,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	753,22	+15,6		752,64	+17,7		752,24	+17,8		753,48	+13,5		+19,3	+10,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,955
3	759,51	+18,1		758,70	+19,3		758,76	+20,5		759,74	+15,8		+21,2	+13,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,740
	755,28	+16,5		754,84	+18,4		754,41	+19,0		755,38	+14,5		+20,3	+11,6	... Moyenne du mois...... + 16°,0	

RECHERCHES

Sur la liquéfaction et la solidification des corps dont l'état habituel est l'état gazeux;

Par M. Michael FARADAY.

(Traduit par M. Saint-Èvre.)

Les expériences précédemment faites sur la liquéfaction du gaz, et les résultats ajoutés de temps en temps à cette branche de nos connaissances, notamment par M. Thilorier, m'avaient laissé le désir de renouveler ces recherches. Ce désir, joint aux inductions qu'on pouvait tirer des expériences de M. Cagniard-Latour, m'a engagé à tenter beaucoup d'expériences dans cette voie. La simplicité apparente de la constitution moléculaire des gaz et des vapeurs, l'espoir de voir l'azote, l'oxygène et l'hydrogène à l'état solide ou liquide, et ce dernier peut-être à l'état métallique, me séduisaient également; et bien que le succès n'ait pas été aussi grand que j'aurais pu le désirer, j'espère cependant que quelques-uns des résultats obtenus, et les moyens de les obtenir, pourront intéresser la Société royale, surtout si on remarque qu'on peut en pousser l'application plus loin que je n'ai pu le faire encore. Mon but, comme celui de plusieurs autres expérimentateurs, était de soumettre les gaz à une pression considérable, en même temps qu'à un grand abaissement de température. Pour obtenir la pression, j'employais deux pompes à air fixées sur une table. La première avait un piston d'un pouce, et la seconde un piston d'un demi-pouce de diamètre. Elles étaient unies par un conduit disposé de manière à pouvoir, au moyen de la première, chasser les gaz dans la seconde. Cette dernière, à son tour, recevait le gaz déjà condensé à 10, 15 ou 20 atmosphères, et le chassait, à

une pression bien plus forte encore, dans le récipient destiné à le recevoir en dernier lieu.

Les gaz soumis aux expériences étaient préparés ou conservés dans des gazomètres ou des cloches, puis chassés par la pression dans les tubes condensateurs. Quand ils étaient recueillis sur l'eau, et qu'ils pouvaient en contenir, ils passaient, en allant du gazomètre à la pompe, dans un tube de verre épais entouré d'un mélange de glace et de sel à la température de 32 degrés Fahrenheit. L'eau venait s'y condenser dans les deux premiers pouces de la longueur du tube.

Les tubes condensateurs étaient de verre vert à bouteille, de $\frac{1}{6}$ à $\frac{1}{4}$ de pouce de diamètre extérieur, et de $\frac{1}{42}$ à $\frac{1}{30}$ de pouce d'épaisseur. Ils étaient disposés de deux manières : les uns, placés horizontalement, étaient munis d'une courbure qui leur permettait de plonger dans le mélange réfrigérant; les autres, disposés comme un siphon renversé, pouvaient aussi, en cas de besoin, être refroidis dans la partie courbée. Dans la partie droite du tube courbé, et dans la plus longue branche du siphon, on introduisait au besoin des manomètres.

On se servait de douilles et de pièces d'assemblage pour unir les tubes de verre aux pompes. Celles-ci étaient en cuivre et ressemblaient aux pompes à gaz ordinaires : seulement elles étaient petites et faites avec soin. Les douilles étaient terminées par des ouvertures assez grandes pour que les extrémités des tubes de verre y entrassent librement, et portaient à l'intérieur un pas de vis pour faciliter l'adhérence du mastic. Les bouts des tubes de verre étaient rendus rugueux au moyen d'une lime, et, quand on avait à fixer une douille, les deux pièces étaient assez fortement chauffées pour fondre le mastic (1) avant que leurs extrémités fussent présentées l'une à l'autre et ajustées définitivement. Ces

(1) Cinq parties en poi[illegible] de cire jaune, une d'ocre rouge, le tout fondu ensemble.

jointures supportaient une pression de 30, 40 et 50 atmosphères, et ne manquèrent qu'une fois seulement sur cent expériences environ; encore n'y eut-il point séparation complète, mais seulement une fissure.

Les douilles et autres assemblages, vissés les uns sur les autres, avaient un pas de vis commun, de façon à pouvoir s'ajuster à la demande les uns des autres. Il y avait aussi des bouchons à écrou, les uns munis d'un écrou mâle, pour fermer l'ouverture ou l'extrémité des douilles, et d'autres munis d'un écrou femelle. Toutes ces jointures étaient rendues étanches au moyen de feuilles de plomb, et en les prenant d'épaisseurs diverses, de $\frac{4}{8}$ à $\frac{12}{8}$ de la distance entre deux spires consécutives, il était aisé de choisir la feuille qui permettait d'obtenir une pression convenable, des jointures étanches, et de maintenir en même temps l'appareil dans sa position normale.

J'ai souvent soumis ces tubes à une pression de 50 atmosphères sans accident ni rupture, excepté la seule dont j'ai parlé. Avec l'aide de M. Addams, j'ai essayé leur résistance à la presse hydraulique, et obtenu les résultats suivants : un tube de 0,24 de pouce de diamètre extérieur, et de 0,0175 de pouce d'épaisseur, éclata à une pression de 67 atmosphères, en représentant par 15 lbs par pouce carré la pression d'une atmosphère. Un tube qui m'avait servi, de 0,225 de pouce de diamètre extérieur, et de 0,03 de pouce d'épaisseur, supporta une pression de 118 atmosphères sans rupture du verre, des capuchons ou du mastic, et fut mis de côté pour servir plus tard.

Un tube comme ceux dont je me servais pour dégager les gaz sous la pression, ayant 0,6 de pouce de diamètre extérieur et 0,035 d'épaisseur, éclata sous une pression de 25 atmosphères.

Ayant ces données, il était aisé de choisir des tubes assez forts pour supporter toutes les pressions auxquelles on avait la probabilité de les devoir soumettre.

L'instrument employé pour mesurer le degré de pression auquel le gaz était soumis dans le condenseur était de la même nature que ceux précédemment décrits (*Philosoph. Transact.*, 1823, p. 192) : un petit tube de verre, fermé à son extrémité inférieure par une colonne de mercure se mouvant dans son intérieur. Ainsi, par 10 ou 20 atmosphères, j'entends une force capable de réduire une masse donnée d'air au 10e ou au 20e du volume qu'elle occupait à la pression de 30 pouces de mercure. Ces tubes avaient leur graduation tracée au vernis noir et aussi à l'encre de Chine. Il y a plusieurs gaz qui, en se condensant, liquéfient le vernis ; mais alors l'encre de Chine résistait. Pour surcroît de précaution, on prenait sur le papier une copie exacte de l'éprouvette manométrique pour l'appliquer à l'extérieur du tube condensateur. Souvent, après l'expérience, on détruisait la pression intérieure pour s'assurer si le mercure reviendrait à sa position primitive.

Pour soumettre ces tubes au plus grand froid possible, j'employai le mélange de Thilorier, composé d'acide carbonique solide et d'éther. Un plat de terre de 4 pouces cubes de volume, ou davantage, s'ajustait dans un autre plat un peu plus large, avec trois ou quatre doubles de flanelle sèche entre les deux, et on plaçait le mélange dans le vase inférieur. Un bain semblable peut durer 20 ou 30 minutes sans que l'acide carbonique perde l'état solide, et les tubes de verre peuvent y être subitement plongés sans se rompre.

Mais, comme mes espérances de succès étaient fondées plutôt sur l'abaissement de la température que sur l'élévation de la pression, je tâchai d'obtenir un froid plus intense encore. Il y a, en effet, des résultats produits par le froid et sur lesquels la pression n'a aucune influence. De plus, il se pouvait que la température nécessaire fût plus basse encore que celle du bain d'acide carbonique et d'éther pour les corps soumis à mes expériences, et alors aucune pression possible ne les aurait amenés à l'état liquide ou solide. Pour arriver

à ce but, on mit sous la machine pneumatique le bain d'éther et d'acide carbonique, et on fit le vide avec rapidité. La température s'abaissa tellement, que la vapeur d'acide carbonique abandonnée par le bain, au lieu d'avoir une pression d'une atmosphère, n'avait que $\frac{1}{24}$ d'atmosphère de pression, ou 1,2 pouce de mercure, car le baromètre de la machine se maintenait à 28,2 pouces, le baromètre ordinaire étant à 29,4. A cette basse température, l'acide carbonique mêlé à l'éther n'était pas plus volatil que l'eau à 86 degrés ou que l'alcool aux températures ordinaires.

Pour avoir une idée de cette température, je fis un thermomètre à alcool, dont la graduation fut portée au-dessous de 32 degrés Fahrenheit, par degrés égaux en capacité à ceux qui se trouvaient entre 32 et 212. Placé dans le bain, mais entouré d'air et couvert de papier, il accusa la température de — 106 degrés. Introduit sous la machine, il s'abaissa à 166 degrés, ou à 60 degrés au-dessous de la température du même bain à la pression atmosphérique et dans l'air. Alors l'éther était très-fluide, et le bain put se conserver pendant un quart d'heure.

Tout en faisant le vide, j'observais la température du bain et la pression correspondante. Voici quelques résultats. Le baromètre extérieur marquait 29^{pouces},4.

Baromètre de la machine.	Températ. du bain.
1 pouce.	106°0 Fahr.
10	112,5
20	121,0
22	125,0
24	131,0
26	139,0
27	146,0
28	160,0
28,2	166,0

Mais comme il faut au thermomètre quelque temps pour prendre la température du bain, et que la température de ce dernier s'abaissait constamment, comme aussi l'alcool

s'épaissit beaucoup à la température la plus basse, il n'y a pas de doute que les nombres précédents sont trop faibles, peut-être de 5 ou 6 degrés, dans beaucoup de circonstances.

Avec de l'acide carbonique sec sous la cloche de la machine, je pus faire monter le baromètre de la machine à 29 pouces, le baromètre extérieur en marquant 30.

La manière dont le refroidissement se combinait à la pression produite par les pompes est fort simple. J'employais une cloche tubulée à sa partie supérieure. Le manchon de cuivre qui la fermait portait un petit tube en cuivre également, le traversant à joints étanches au moyen d'une boîte à étoupes, de manière à pouvoir se hausser et se baisser aisément. On vissait l'un des siphons condensateurs à la partie inférieure du tube mobile, et l'extrémité supérieure de ce dernier s'ajustait avec un tube de communication assemblé aux pompes. Il s'étendait horizontalement à 6 pouces des pompes, s'élevait ensuite sur une hauteur verticale de 2 pieds, redevenait horizontal sur une longueur de 7 pieds, et se recourbait enfin pour s'ajuster avec le tube mobile. On pouvait ainsi, sans effort sur les jointures, abaisser le tube condensateur dans le bain, et le hausser pour examiner les produits. Le volume des tubes de jonction, au delà de la dernière pompe, n'était que de 2 pouces cubes. Ce tube, du reste, était en cuivre également.

On commençait par serrer les assemblages, excepté le bouchon à écrou, à l'extrémité de la courte branche du condenseur, qu'on laissait ainsi un peu libre. Alors, au moyen des pompes, on faisait passer une grande quantité de gaz, pour balayer l'air; après quoi on vissait le bouton, et on disposait le bain réfrigérant pour obtenir les effets réunis du froid et de la pression.

Il y a beaucoup de gaz qui se condensent à moins d'une atmosphère [illegible] dans un bain d'acide carbonique à l'air, bain q[illegible] un abaissement de température de 106 degré[illegible] ssi est-il aisé de les obtenir, en

leur faisant traverser des tubes qui les conduisent dans des récipients tubulés entourés du mélange réfrigérant.

En chauffant d'avance ces récipients à la flamme d'une lampe à alcool, de manière à y ménager des étranglements, il n'était pas difficile d'y enfermer les corps à leur état de condensation. J'obtins, ainsi scellés dans des tubes, à l'état liquide, le chlore, le cyanogène, l'ammoniaque, les hydrogènes sulfuré et arséniqué, les acides hydriodique, hydrobromique, et même l'acide carbonique.

L'oxyde de chlore lui-même fut aussi renfermé dans un tube muni d'une douille et d'un bouchon à écrou. En employant un bain d'acide carbonique préalablement refroidi dans le vide, il n'y a pas de doute qu'on ne puisse se procurer d'autres gaz de la même manière.

L'acide carbonique liquide m'était fourni par M. Addams, au moyen de son excellent appareil, en masses de 220 pouces cubes. L'acide solide qui en provient était conservé dans un verre, retenu lui-même au milieu de trois enveloppes de verre concentriques, séparées l'une de l'autre par des morceaux d'étoffe de laine sèche. Cette disposition était si convenable, qu'il m'est souvent arrivé de travailler un jour entier, de douze à quatorze heures, en ayant de l'acide carbonique solide dans le réservoir; et j'eus assez, pour tous les bains dont j'eus besoin, de celui que put fournir un volume de 220 pouces cubes (1).

L'appareil et les procédés indiqués permettent aisément

---

(1) Dans une seule circonstance, l'acide carbonique solide présenta un état remarquable d'électricité, mais sans que je pusse reproduire le phénomène. Il était lié probablement à la présence de l'huile qui se trouvait dans le réservoir à acide carbonique. Ni ce dernier, ni les filaments de glace qui se déposaient au contact de l'air n'étaient conducteurs, car, étant touchés, ils conservaient leur état électrique. Croyant cependant que l'explication que j'ai donnée de la cause de l'état électrique d'un jet de vapeur et d'eau est la véritable, je présume que le cas qui nous occupe est simplement une production d'électricité par frottement, et indépendant de toute vaporisation.

d'obtenir les gaz condensés, et fournissent en particulier quelques résultats nouveaux. Quand un gaz était liquéfié, il était facile de fermer le robinet, et alors d'éloigner le condenseur du reste de l'appareil; mais, pour empêcher le liquide de repasser à l'état de gaz, il fallait recouvrir le bouchon au moyen d'une douille munie d'un écrou femelle et d'une lame de plomb, et serrer à fond l'écrou du bouchon. Moyennant ces précautions, j'ai souvent conservé de l'acide carbonique, de l'oxyde d'azote, de l'acide fluosilicique, pendant plusieurs jours.

Même pour les gaz susceptibles de se condenser à l'air dans le bain d'acide carbonique, l'emploi du vide avait l'avantage de permettre d'examiner les produits. Autrement, quand on retirait le tube, il se couvrait de suite d'un givre épais, qui empêchait l'œil de pénétrer dans l'intérieur.

Gaz oléfiant. — Ce gaz se condense en un liquide incolore, transparent, mais ne se solidifie pas, même avec le bain d'acide carbonique, dans le vide. Est-ce parce que la température n'était pas assez basse encore, ou pour des raisons mentionnées à propos de l'oxyde de chlore? C'est ce qui reste encore à décider.

La pression de la vapeur de ce corps, à la température du bain d'acide carbonique à l'air (—103 degrés Fahrenheit), paraît singulièrement incertaine, se trouvant, en différentes circonstances et avec des échantillons différents, de 3,7, 8,7, 5 et 6 atmosphères. La Table suivante montre les tensions de la vapeur pour certains degrés au-dessous de 32 degrés Fahrenheit, tensions obtenues avec deux échantillons de gaz différents :

Degrés Fahrenheit.	Atmosphères.	Atmosphères.
— 100°	4,60	9,30
90	5,68	10,26
80	6,91	11,33
70	8,32	12,52
60	9,88	13,86
50	11,72	15,31
40	13,94	17,05
30	16,56	18,98
20	19,58	21,23
10	"	23,89
0	"	27,18
+ 10	"	31,70
20	"	36,80
30	"	42,50

Je n'ai pas encore le secret de cette irrégularité, mais je crois qu'il y a deux ou plusieurs substances physiquement et par occasion peut-être chimiquement différentes dans le gaz oléfiant, pouvant varier en quantité suivant les circonstances de chaleur, de quantités de matières employées dans la préparation.

Le liquide attaquait la résine de la graduation du manomètre, et probablement aussi la résine du mastic de la douille, bien que faiblement.

Acide iodhydrique.—On le prépare en chauffant l'iodure de phosphore avec un peu d'eau. Il se condense aisément à la température du bain d'acide carbonique. On le redistille de nouveau, et on l'obtient ainsi parfaitement pur.

On peut le préparer solide, liquide ou gazeux. Solide, il est parfaitement limpide, transparent, incolore, présentant des fissures ou crevasses analogues à celles qui traversent la glace. Sa température de solidification approche de —60

degrés Fahrenheit, et alors sa vapeur n'exerce pas la pression d'une atmosphère. A un degré un peu plus élevé, il se liquéfie, et ce degré se confond presque avec celui qui correspond à la pression d'une atmosphère. Cet acide attaque le mastic de la douille et la graduation du manomètre; il paraît aussi agir sur la graisse des écrous avec une grande facilité. Il attaque aussi le cuivre des tubes et le mercure du manomètre. Les résultats suivants ne peuvent être considérés que comme approximatifs :

	Pression.
0° Fahrenheit.	2,09 atmosphères.
32	3,97
60	5,86

Acide bromhydrique. — On le prépara en ajoutant à du perbromure de phosphore le tiers de son volume d'eau, dans un tube de verre disposé de manière à pouvoir le distiller, et chauffant légèrement. En le recevant dans un récipient bien froid, on a un liquide qui, étant distillé de nouveau, peut servir aux expériences.

On fait aisément le bromure de phosphore sans danger d'explosion. On n'a qu'à chauffer un tube de manière à y déterminer deux cavités. On met le phosphore dans l'une et le brome dans l'autre. En inclinant le tube, on fait descendre peu à peu la vapeur de brome, qui se combine avec le phosphore. Il se forme d'abord du protobromure liquide, qui se convertit bientôt en perbromure solide. On se débarrasse du brome en excès en chauffant avec précaution.

L'acide bromhydrique se condense en un liquide limpide, incolore, à 100 degrés au-dessous de zéro, ou à une plus basse température, et n'exerce pas la pression d'une atmosphère à la température du bain d'acide carbonique dans l'air. Il empêche au bout de peu de temps et rend irrégulier le mouv ... mercure dans le manomètre, en sorte que je ne p ... mesure exacte de sa force élastique. Mais c ... re à celle de l'acide muriatique à

—124 degrés Fahrenheit, et au-dessous c'est un corps solide, transparent, cristallin. Il ne se congèle qu'à une température bien inférieure; mais, étant congelé dans le bain d'acide carbonique et dans le vide, il reste solide jusqu'à — 124 degrés.

Acide fluosilicique.—Ce corps, à l'état gazeux, peut être mis en contact avec l'huile et le métal des pompes sans les attaquer, pendant assez longtemps pour qu'on puisse employer les procédés de condensation déjà décrits. Liquéfié sous la pression d'environ 9 atmosphères à —160 degrés, il est clair, limpide, incolore et très-mobile, comme l'éther chauffé. Il ne se solidifie à aucune des températures auxquelles j'ai pu le soumettre. Je pus conserver le tube jusqu'au jour suivant. Il s'était fait quelques fissures, et il n'y avait plus de liquide dans le tube aux températures ordinaires; mais, en l'immergeant dans un bain de glace et de sel, on obtenait la condensation du liquide. La pression paraissait alors de 30 atmosphères; mais le mouvement du mercure dans le manomètre était empêché, et on ne peut avoir confiance dans cette indication.

Hydrogène phosphoré.—On le prépara en faisant bouillir du phosphore dans une solution concentrée de potasse pure, et on le conserva sur l'eau, à l'obscurité, pendant plusieurs jours, pour laisser déposer les vapeurs de phosphore qu'il pouvait contenir. Il fut soumis alors à une forte pression, dans un tube refroidi par le bain d'acide carbonique et placé sous le récipient de la machine pneumatique. Le gaz traversait un système de tubes épais et étroits, immergés dans un mélange de glace et de sel à zéro, pour enlever autant d'eau que possible. Il se liquéfia ainsi sous la forme d'un liquide transparent, incolore, ne pouvant se solidifier par aucun abaissement de température, et, la pression ne subsistant plus, reprenant de suite la forme gazeuse. Les pompes pouvaient le comprimer à 25 atmosphères à cette

basse température, et cependant, à la pression de 2 ou 3 atmosphères et à la même température, il restait liquide. On ne peut douter de sa condensation ; mais on peut être certain aussi de la présence d'un autre gaz, soit un hydrogène phosphoré différent, soit l'hydrogène lui-même.

Acide fluoborique. — On le prépara avec le spath-fluor, l'acide borique fondu et l'acide sulfurique concentré, dans un générateur semblable à ceux précédemment décrits, et on l'introduisit, sous sa propre pression, dans le tube condensateur. Le bain d'acide carbonique ordinaire ne le condense pas ; il faut l'application du vide pour l'obtenir sous la forme d'un liquide limpide, incolore, ne montrant aucun indice de solidification, et mobile aux plus basses températures, comme l'éther chauffé. En enlevant la pression ou élevant la température, il reprenait l'état gazeux. Voici quelques nombres qui n'ont aucune prétention à l'exactitude, et que je ne donne que pour mémoire :

Fahrenheit.	Atmosphères.
— 100	4,61
82	7,50
72	9,23
66	10,00
62	11,54

Quant aux pressions, il se présentait souvent des irrégularités dont je ne connais pas la vraie cause. Quelquefois un peu du gaz comprimé traversait la colonne de mercure et augmentait le volume de l'air du manomètre, et cette quantité variait avec les différents gaz. Mais, lors même que le mercure reprenait dans le manomètre sa position initiale, il y avait des anomalies qui semblaient indiquer qu'un corps supposé simple en contenait deux ou plusieurs autres. J'ajouterai qu'il est essentiel que le manomètre soit maintenu à la même température pendant la durée des observations.

Acide muriatique.— Ce gaz ne se congela point aux plus basses températures. Liquide, il dissout la résine. La disso-

lution bout lorsqu'on enlève la pression, et abandonne la résine à l'état solide, et sans doute chimiquement altérée. Il amollit le mastic, mais s'en dégage quand on diminue la pression. Voici des nombres qui, je le crois, ne s'éloignent pas beaucoup de la vérité :

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
— 100°	1,80	— 53°	5,83	— 5°	13,88
92	2,28	50	6,30	0	15,04
90	2,38	42	7,40	+ 10	17,74
83	2,90	40	7,68	20	21,09
80	3,12	33	8,53	25	23,08
77	3,37	30	9,22	30	25,32
70	4,02	22	10,66	32	26,20
67	4,26	20	10,92	40	30,67
60	5,08	10	12,82		

Acide sulfureux. — Liquide, il dissout la résine. Il devient cristallin, transparent, incolore et solide à —105 degrés Fahrenheit. Quand il n'est congelé qu'en partie, les cristaux sont bien formés. A l'état solide, il est plus pesant que le liquide ambiant et tombe au fond. La Table suivante indique les pressions en atmosphères de 30 pouces. Les nombres précédés d'un astérisque proviennent de nombreuses observations, les autres sont interpolés. Ils diffèrent beaucoup des résultats obtenus par Bunsen, mais concordent avec mon premier et mon seul essai.

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
0°,0	0,725	40°,0	1,78	85°	4,00
10,0	0,92	46,5	2,00	*90	4,35
*14,0	1,00	*48,0	2,06	93	4,50
*19,0	1,12	*56,0	2,42	98	5,00
*23,0	1,23	58,0	2,50	*100	5,16
*26,0	1,33	*64,0	2,76	104	5,50
31,5	1,50	68,0	3,00	110	6,00
*32,0	1,53	*73,5	3,28		
*33,0	1,57	76,8	3,50		

Hydrogène sulfuré.—Se solidifie à —122 degrés Fahrenheit, sous la forme d'une substance blanche, translucide, ne demeurant pas telle toutefois, mais formant une masse de cristaux confus semblables à ceux du sel marin ou du nitrate d'ammoniaque. Comme il fond au-dessus de —122 degrés, la partie solide se précipite en raison de sa densité supérieure. A cette température, la pression de sa vapeur est inférieure à celle de $1^{atm},8$ environ, de manière que le liquide exposé à l'air ne se solidifie pas, comme fait l'acide carbonique.

La Table suivante indique la tension de sa vapeur, les nombres précédés d'un astérisque provenant des expériences, les autres étant interpolés. La courbe résultant de ces nombres, bien qu'identique pour différentes séries avec celle qui correspond à l'eau et à l'acide carbonique, s'en écarte cependant si fort que, pour lever mes doutes sur la pureté du corps soumis à l'expérience, il a fallu les caractères de cristallisation et autres qui semblent s'accorder pour la démontrer.

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
— 100°	1,02	— 50°	2,35	0°	6,10
*94	1,09	*45	2,59	+ 10	7,21
*90	1,15	*40	2,86	20	8,44
*83	1,27	30	3,49	*26	9,36
80	1,33	*24	3,95	30	9,94
*74	1,50	*20	4,24	40	11,84
70	1,59	*16	4,60	*48	13,70
*68	1,67	10	5,11	50	14,14
60	1,93	*2	5,90	*52	14,60
*58	2,00				

Acide carbonique. — La solidification de ce gaz, due à M. Thilorier, est l'une des plus belles expériences des temps modernes. Il l'obtint, comme on sait, sous la forme d'une masse blanche, concrète, semblable à la neige. Fondu et solidifié de nouveau à une basse température, il paraît sous la forme d'un corps transparent, incolore comme la glace, et tellement limpide que d'abord je doutai s'il y avait quelque chose dans le tube. Il fond à la température de — 72 à — 70 degrés Fahrenheit, et la partie solide est plus lourde que le liquide ambiant. Solide ou liquide, à cette température, il exerce une pression de 5,33 atmosphères environ. Aussi est-il aisé de comprendre la rapidité avec laquelle, au contact de l'air et à la pression d'une seule atmosphère, il se congèle en partie par l'évaporation d'une autre quantité. Thilorier indique — 100 degrés centigrades ou — 148 degrés Fahrenheit comme la température de sa solidification. C'est plutôt cependant la température à laquelle l'acide solide peut arriver en prolongeant l'évaporation à l'air, et elle correspond à une pression inférieure non-seulement à 5,33 atmosphères, mais même à une seule atmosphère. Un bain d'acide carbonique et d'éther, exposé à l'air, refroidira un

tube renfermant l'acide solidifié, jusqu'à ce que la pression du tube soit inférieure à une atmosphère, et cependant, en couvrant le même bain de manière à avoir à sa surface une pression d'une atmosphère de vapeur d'acide carbonique, la température résultante est susceptible de produire une pression intérieure de 2,5 atmosphères.

L'estimation de cette pression varie d'une manière fâcheuse. A — 4 degrés Fahrenheit ce gaz a une pression de 26 atmosphères suivant Thilorier. Suivant Addams, il faudrait une température de 30 degrés pour correspondre à cette pression. Addams donne la pression de 27 atmosphères $\frac{1}{2}$ pour la température de 32 degrés, tandis que Thilorier et moi-même indiquons 36 atmosphères à la même température. A 50 degrés, Brunel l'estime à 60 atmosphères, et Addams à $34^{atm},67$; à 86 deg., Thilorier trouve qu'elle est de 73 atmosphères; à 90 degrés, Brunel la porte à 120; à 100 degrés, Addams indique $62^{atm},31$. Même à 150 degrés, la pression, suivant lui, n'est pas de 100 atmosphères.

Je suis porté à croire que, vers 90 degrés, l'acide carbonique prend l'état indiqué par Cagniard-Latour. Les expériences de Thilorier nous donnent la densité du liquide et de la vapeur répandue à sa surface, à la température de 88 degrés Fahrenheit; celle du liquide est un peu plus de deux fois la densité de la vapeur, quelques degrés de plus les amèneraient au même état, et les résultats de Brunel sembleraient l'indiquer; mais alors on ne pourrait tenir compte des résultats d'Addams qu'en admettant une insuffisante quantité d'acide carbonique. Les nombres suivants représentent les pressions que j'ai obtenues.

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
*—111°	1,14	— 60°	6,97	*— 4°	21,48
110	1,17	*56	7,70	0	22,84
*107	1,36	50	8,88	+ *5	24,75
100	1,85	40	11,07	*10	26,82
*95	2,28	*34	12,50	*15	29,09
90	2,77	30	13,54	20	30,65
*83	3,60	*23	15,45	*23	33,15
80	3,93	20	16,30	30	37,19
*75	4,60	*15	17,80	*32	38,50
70	5,33	10	19,38		

L'acide carbonique est remarquable par la forte tension de sa vapeur à l'état solide. Aucun autre corps ne s'en rapproche à cet égard, et il se passe pour lui le contraire de ce qui a lieu dans le cours ordinaire des choses. Ainsi, par exemple, si, comme c'est le cas pour l'eau, l'éther, le mercure ou un autre liquide, on appelle point d'ébullition la température à laquelle la force élastique de sa vapeur est égale à celle de l'atmosphère; ou, si pour produire l'effet de l'ébullition, on le plonge dans l'alcool ou dans l'éther, on s'aperçoit alors que les points de congélation et d'ébullition sont renversés, le premier étant le plus élevé et le second le plus éloigné à environ 50 degrés au-dessous.

Oxyde de chlore. — Ce corps se transforme aisément en une matière solide cristalline, se fondant par une légère augmentation de température en un liquide rouge-orangé, et se congelant de nouveau par refroidissement. Solide, ce corps présente l'aspect extérieur du bichromate de potasse, un peu dur, cassant et translucide; formant des cristaux parfaitement limpides; il fond à —75 degrés et la portion solide est plus dense que la partie liquide.

A l'état solide, il émet si peu de vapeurs qu'on ne s'aperçoit de sa présence par aucun degré de coloration dans

un tube de quatre pouces de longueur au fond duquel la matière est placée. Il s'ensuit que la pression de sa vapeur à cette température doit être très-faible.

Quelques heures après, voulant solidifier la même portion de ce gaz qui alors était liquide, je plaçai le tube dans un bain à — 110 degrés, mais ne pus réussir, ni en l'y laissant longtemps, ni en secouant le tube, ou l'ouvrant pour le soumettre à la pression atmosphérique. Mais au contact d'un fil de platine, il se solidifia de suite en présentant les propriétés ci-dessus mentionnées. Il y a parmi les substances que nous manions habituellement beaucoup d'exemples semblables; mais j'hésite, à cause de ce fait, à conclure que tous les gaz qui jusqu'à présent ont refusé de se solidifier à — 166 degrés, ne puissent le faire dans des circonstances convenables à une telle température.

Protoxyde d'azote. — Je l'obtins solide, au moyen du bain d'acide carbonique et du vide, sous la forme d'un corps cristallin incolore; la température nécessaire a dû se rapprocher de — 150 degrés environ : la pression de la vapeur du corps solidifié était moindre que celle de l'atmosphère.

J'en conclus que le protoxyde d'azote liquéfié ne pouvait se congeler par l'évaporation, sous une seule atmosphère, comme le fait l'acide carbonique; ce qui se vérifia : car, en ouvrant à l'air libre un tube renfermant beaucoup de liquide, il se mit à bouillir, se refroidit, mais resta liquide. Le froid produit par l'évaporation était énorme, et je pus m'en convaincre en plaçant le tube qui le renfermait à l'état liquide dans un bain d'acide carbonique qui se comporta comme s'il avait été chaud, et le fit immédiatement bouillir avec rapidité.

Je gardai ce corps quelques semaines dans un tube fermé par des rob[illegible] des bouchons à écrou; pendant cet intervalle il n'[illegible] ni sur la graduation du manomètre, ni sur le [illegible].

Il est donc probable qu'on peut employer ce corps dans certaines occasions, pour produire des froids beaucoup plus intenses que ceux que peut fournir l'acide carbonique. Jusqu'à une certaine température, celle de sa solidification, il n'y aurait même pas besoin d'éther, et au-dessous de cette température on pourrait aisément les mêler; sa vapeur ne serait point nuisible à la machine pneumatique, et on ne peut douter que, placée dans le vide, cette substance, produisant une température plus basse que toutes celles qu'on connaît, peut être autant au-dessous de celle du bain d'acide carbonique dans le vide, qu'elle l'est à la température de ce dernier relativement à celle du même bain exposé à l'air.

Ce corps, comme le gaz oléfiant, donna, à différentes reprises, des résultats incertains quant à la pression de sa vapeur: résultats dont on ne peut tenir compte qu'en admettant la présence de deux corps différents, solubles l'un dans l'autre, mais de force élastique différente. Quatre échantillons différents donnèrent, à la même température —106 degrés Fahrenheit, les différences de pression suivantes 1,66; 4,4; 5,0 et 6,3 atmosphères, et cela après qu'on eût laissé perdre l'atmosphère élastique restée dans les tubes après la fin de la condensation et qu'on l'eût remplacée par une portion des mêmes liquides qui dut alors se vaporiser. La Table suivante donne quelques nombres obtenus avec une portion du liquide qui exerçait une pression de 6 atmosphères à — 106 degrés Fahrenheit:

Fahrenheit.	Atmosphères.	
− 40°	10,20	″
35	10,95	″
30	11,80	″
25	12,75	″
20	13,80	″
15	14,95	″
10	16,20	″
5	17,55	″
0	19,05	24,40
+ 5	20,70	26,08
10	22,50	27,84
15	24,45	29,68
20	26,55	31,62
25	28,85	33,66
30	″	35,82
35	″	38,10

La seconde colonne indique les pressions obtenues à mesure qu'on élevait la température du liquide. La troisième représente les pressions obtenues le jour suivant avec le même tube après qu'il eut atteint la température de l'atmosphère, et qu'il y fut resté quelques heures. Il y a entre les deux colonnes une différence de 4 ou 5 atmosphères; ce qui montre d'abord que la première application de la basse température fit dissoudre une partie du corps plus volatil dans la portion liquéfiée la moins volatile, et que, pendant la nuit, l'application prolongée d'une plus haute température la réduisit de nouveau en vapeur. Ce résultat se reproduisit plusieurs fois de suite avec le même échantillon.

Cette matière est une de celles que je liquéfiai en 1823; depuis ce [illegible]'apprends que M. Natterer l'a liquéfiée en se servan[illegible] pompes, et l'obtint ainsi en quan-

tités considérables. Sa non-solidification au contact de l'air s'accorde parfaitement avec mes propres résultats.

Cyanogène. — Ce corps devient solide, transparent et cristallin, comme Bunsen l'a déjà démontré. A —30 degrés Fahrenheit, il se liquéfie; solide ou liquide, il paraît avoir la même densité, mais la portion solide est peut être la plus dense des deux.

Le mélange de ces deux portions a une tension de vapeur plus faible que la pression d'une atmosphère. En conséquence, au contact de l'air, le liquide ne se congèle pas comme fait l'acide carbonique.

Le liquide tend, mais faiblement, à se condenser sur le mastic et le bitume du manomètre; quand on le prépare au moyen du cyanure de mercure scellé dans un tube, le cyanogène repasse de l'autre côté dans le résidu de la précédente distillation, mais la pression de la vapeur, aux températures ordinaires, est encore aussi grande que si le cyanogène était isolée et parfaitement limpide. On laissa s'échapper, sous forme gazeuse, une portion mesurée de cyanogène liquide; un volume à 63 degrés Fahrenheit donna ainsi 393,9 volumes de gaz, à la même température et à la pression barométrique de $30^{po},2$. Si 100 pouces cubes du gaz pèsent $55^{grains},5$, 1 pouce cube du liquide pèserait ainsi $218^{grains},6$, ce qui donne 0,866 pour densité du liquide. Après la première condensation je l'avais estimée à 0,900.

Le cyanogène me donna en différentes occasions des résultats de tension de vapeur fort variables, malgré la pureté apparente de la matière. J'accorde une certaine confiance aux résultats suivants, les pressions étant en atmosphères de 30 pouces de mercure, et les nombres précédés d'un astérisque provenant des expériences.

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères
o 0,0	1,25	o *38,5	2,72	o 77,0	5,00
8,0	1,50	*44,5	3,00	*79,0	5,16
*10,0	1,53	*48,0	3,17	83,0	5,50
15,0	1,72	*50,0	3,28	88,3	6,00
*20,0	1,89	*52,0	3,36	*93,5	6,50
22,0	2,00	54,3	3,50	*95,0	6,64
*27,0	2,20	*63,0	4,00	98,4	7,00
*32,0	2,37	*70,0	4,50	*103,0	7,50
34,5	2,50	*74,0	4,79		

Ammoniaque. — On peut l'obtenir sous la forme d'une substance solide, blanche, translucide, cristalline, fondant à la température de — 103 degrés, époque à laquelle la portion solide est plus dense que le liquide ambiant; à cet état la tension de la vapeur doit être très-faible. On laissa de l'ammoniaque liquide à 60 degrés se répandre dans du gaz ammoniaque à la même température; un volume de liquide donna 1009,8 volumes de gaz à la pression barométrique de 30^{po},2. Si 100 pouces cubes de gaz pèsent 18^{grains},28, on aura 184^{grains},6 pour le poids de 1 pouce cube d'ammoniaque liquide à 60 degrés. La densité à cette température sera donc 0,731. Mes anciennes expériences, et un autre procédé, me donnèrent 0,76 pour la densité à la température de 50 degrés.

La Table suivante, avec les mêmes annotations, donne en nombres, les tensions de la vapeur ammoniacale.

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
*0°,0	2,48	*41°,0	5,10	*61°,3	7,00
0,5	2,50	*44,0	5,36	*65,6	7,50
*9,3	3,00	*45,0	5,45	*67,0	7,60
*18,0	3,50	45,8	5,50	69,4	8,00
*21,0	3,72	*49,0	5,83	73,0	8,50
25,8	4,00	*51,4	6,00	76,8	9,00
*26,0	4,04	*52,4	6,10	80,0	9,50
*32,0	4,44	*55,0	6,38	*83,0	10,00
*33,0	4,50	*56,5	6,50	85,0	10,30
39,5	5,00	*60,0	6,90		

Hydrogène arséniqué.—Ce corps, liquéfié par MM. Dumas et Soubeiran, ne se solidifie pas même aux plus basses températures, c'est-à-dire à — 166 degrés Fahrenheit. La Table suivante, avec les mêmes annotations, indique les tensions de sa vapeur.

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
— *75°	0,94	— 30°	2,84	+ 10°	6,24
70	1,08	*23	3,32	20	7,39
*64	1,26	20	3,51	30	8,66
60	1,40	10	4,30	32	8,95
*52	1,73	*5	4,74	40	10,05
50	1,80	*0	5,21	50	11,56
40	2,28	+ *3	5,56	60	13,19
*36	2,50				

Les corps suivants ne se congèlent point à la température du bain d'acide carbonique dans le vide; le chlore, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, la camphine ou l'huile de térébenthine rectifiée. L'alcool, la camphine, la caoutchou-

cine perdent leur fluidité et s'épaississent un peu vers — 106 degrés et encore plus à — 166 degrés; alors l'alcool se mouvait de côté et d'autre, comme de l'huile. L'acide nitreux jaune refroidi au-dessous de 0 degrés, perd la plus grande partie de sa couleur et se change en une matière blanche cristalline cassante et légèrement translucide, fusible un peu au-dessus de 0 degré Fahrenheit. L'acide vert, et probablement hydraté, exige, pour sa solidification, une bien plus basse température et devient alors un corps solide d'un bleu pâle. Il y avait là évidemment deux corps : l'acide anhydre, qui cristallise le premier, et l'hydrate qui exige au moins — 30 degrés pour sa solidification.

Les gaz suivants ne donnèrent aucun indice de liquéfaction à la température du bain d'acide carbonique et dans le vide, même aux pressions désignées dans le tableau suivant :

	Atmosphères.
Hydrogène	27
Oxygène	27
Azote	50
Bioxyde d'azote	50
Oxyde de carbone	40
Gaz de l'éclairage	32

La différence dans le plus ou moins de facilité des fuites, est une raison de la différence des pressions employées. Ainsi, je trouvai qu'il était impossible de soumettre l'hydrogène à plus de 27 atmosphères, dans un appareil assez étanche pour faire supporter à l'azote une pression deux fois plus énergique.

M. Cagniard-Latour a montré qu'à une certaine température et sous une pression suffisante, un liquide devenait un gaz transparent sans changer de volume. A cette température, ou à une autre un peu supérieure, il n'est pas vraisemblable qu'aucune augmentation de pression, à moins c soit énorme, puisse liquéfier le gaz. Maintena ture de — 166 degrés est probablement, ène, au-dessus de ce degré, et

peut-être en est-il de même pour l'azote et l'oxygène; et alors il ne faut pas s'attendre à ce qu'aucune pression, excepté celle qu'accompagnerait un froid plus intense encore que tout ce qu'on a pu produire, puisse leur faire quitter leur état gazeux. De plus, comme l'éther prend cet état avant que sa vapeur ait atteint la tension de 38 atmosphères, il est plus que probable que des gaz qui peuvent résister à une pression de 27 à 50 atmosphères, à une température de — 166 degrés, ne se liquéfieront jamais, ou ne perdront jamais leur état gazeux aux températures ordinaires. On peut probablement les amener à un très-grand degré de condensation, mais sans les liquéfier.

Quelques expériences intéressantes sur la compression du gaz sont dues à M. Aimé. Il exposa l'oxygène et les gaz oléfiant et fluosilicique, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'azote, à des pressions s'élevant jusqu'à 220 atmosphères; mais c'était dans les profondeurs de la mer, et on ne pouvait en examiner le résultat. Plusieurs avaient diminué en volume dans un rapport bien plus grand que la pression à laquelle ils avaient été soumis; mais MM. Cagniard-Latour et Thilorier ont démontré que cela arrive souvent tant que la substance conserve la forme gazeuse. Il est probable que les gaz oléfiant et fluosilicique ont été liquéfiés à ces profondeurs, mais il n'ont été vus liquides que dans mes expériences et à des températures qui ne dépassent pas 40 degrés Fahrenheit. Les résultats fournis par l'oxygène sont tellement inconstants et contradictoires, qu'ils font naître des doutes sur ceux qui ont été obtenus avec les autres gaz, par le même procédé.

Ainsi, bien que je n'aie condensé ni l'oxygène, ni l'hydrogène, ni l'azote, sur lesquels se portaient d'abord mes recherches, j'ai pu ajouter six substances au nombre de celles qu'on pouvait s'attendre à voir à l'état liquide, et en ramener sept, comprenant l'ammoniaque, le bioxyde

d'azote et l'hydrogène sulfuré, à l'état solide ; et, bien que les nombres exprimant les forces élastiques ne puissent être considérés comme exacts à cause des difficultés provenant de l'emploi des thermomètres et de la nature des appareils, j'espère cependant qu'ils aideront au développement d'une loi générale en réglant la vaporisation de tous les corps. J'espère aussi que ces expériences pourront servir à éclairer l'état physique des corps gazeux, tels qu'ils se présentent à nous sous les circonstances ordinaires de température et de pression.

Remarques additionnelles relatives à la condensation des gaz ;

Par M. Michael FARADAY.

Protoxyde d'azote.—Soupçonnant la présence de l'azote dans le protoxyde, notamment à cause de l'existence du muriate d'ammoniaque dans le nitrate que j'employais, je préparai ce dernier sel à l'état pur au moyen d'acide nitrique et de carbonate d'ammoniaque essayés d'avance pour acide muriatique par le nitrate d'argent.

Après avoir laissé le gaz en provenant pendant plusieurs jours en contact avec un peu d'eau dans des vases bien fermés, je le condensai de la manière précédemment décrite. Cela fait, je laissai perdre la moitié du liquide à l'état de vapeur pour me débarrasser, autant que possible, de la partie la moins condensable. Je perdis ainsi assez de gaz pour remplir trente fois, ou plus, la capacité des vases employés, et j'obtins ensuite les pressions suivantes :

Fahrenheit.	Atmosphères	Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
— 125°	1,00	— 70°	4,11	— 15°	14,69
120	1,10	65	4,70	10	16,15
115	1,22	60	5,36	5	17,70
110	1,37	55	6,09	0	19,34
105	1,55	50	6,89	+ 5	21,07
100	1,77	45	7,76	10	22,89
95	2,03	40	8,71	15	24,80
90	2,34	35	9,74	20	26,80
85	2,70	30	10,85	25	28,90
80	3,11	25	12,04	30	31,10
75	3,58	20	13,32	35	33,40

Ces nombres peuvent tous être pris comme résultant des expériences; quand les températures ne sont pas celles qu'on observe actuellement, elles n'en diffèrent presque toutes que de 1 degré et sont en rapport avec les effets réellement observés. Les observations réelles ne s'écartent que très-peu des nombres donnés. Je considère cette Table comme bien plus digne de confiance que l'autre, et néanmoins il est évident que la courbe qui la représente ne donne pas l'idée d'une substance simple et pure, car les pressions correspondant aux plus basses températures sont trop élevées. Je crois encore à la présence de deux corps, et que le plus volatil est, ainsi que je l'ai dit, condensable dans celui qui l'est le moins. Mais je crois qu'il y a une bien moins grande proportion du plus volatil, l'azote, ou quel qu'il puisse être, que dans les expériences précédentes.

Gaz oléfiant. — Le gaz condensé dans les précédentes expériences fut préparé à la manière ordinaire, avec de l'alcool et de l'acide sulfurique purs. On le lava en l'agitant avec la moitié de son volume d'eau, et on le laissa ensuite pendant trois jours en contact avec un épais mélange de

chaux et d'eau, en agitant de temps en temps les flacons. De cette manière, on put le débarrasser des acides sulfureux et carbonique, et je crois de tout l'éther, excepté peut-être de traces qui ne pouvaient influencer les résultats. Quant à l'éther, j'ai trouvé depuis que le procédé est satisfaisant, car, en ajoutant à dessein de la vapeur éthérée à de l'air, de manière à augmenter son volume d'un tiers, un traitement semblable le fit disparaître de manière à rendre au gaz son volume initial. Il restait encore une légère odeur éthérée, mais pas plus forte que celle qu'on perçoit en ajoutant 1 volume de vapeur éthérée à 1 200 ou 1 500 volumes d'air. J'ai trouvé que, quand l'air est dilaté de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ de son volume par la vapeur d'éther, plusieurs lavages avec le dixième de son volume d'eau et un dernier lavage avec son volume d'eau, suffisent pour enlever tellement l'éther, que, malgré une légère odeur, l'air a repris son volume primitif.

Comme je l'ai déjà établi, c'est la présence de carbures d'hydrogène, différents du gaz oléfiant ou plus volatils que lui, dans le gaz et dans le liquide condensé, qui donne quelque incertitude aux résultats obtenus. C'est ce que semblent indiquer les tensions observées.

Dans une recherche postérieure à celles-ci, je découvris une propriété du gaz oléfiant que je ne crois pas connue, puisque je ne la trouve pas dans les livres: c'est sa rapide solubilité dans l'alcool absolu, l'huile de térébenthine et autres corps analogues.

L'eau, comme M. Berzélius et d'autres l'ont indiqué, dissout environ $\frac{1}{8}$ de son volume de ce gaz, mais en laissant un résidu insoluble qui brûle comme le gaz de l'éclairage. L'alcool prend 2 volumes de ce gaz, l'éther 2 également, la térébenthine 2 $\frac{1}{2}$ volumes, l'huile d'olive 1 volume par l'agitation aux températures et pressions ordinaires. Par conséq[illegible] on place un flacon de ce gaz sur un bain d[illegible]rps et qu'on agite, il y a bientôt absorptio[illegible]

En soumettant le gaz à un examen semblable, je n'ai jamais obtenu une complète absorption. Il reste toujours un résidu qui, bien que je n'aie pas eu le temps de m'en rendre un compte exact, paraît être le gaz de l'éclairage, et je ne doute pas que ce corps n'ait influencé mes résultats antérieurs. Ce corps paraît se produire à toutes les périodes de la préparation du gaz oléfiant. En prenant six échantillons de gaz différents à des intervalles égaux, et se débarrassant comme ci-dessus des acides carbonique, sulfureux et de l'éther, j'ai trouvé en centièmes les nombres suivants pour représenter la proportion du gaz insoluble dans le résidu après l'agitation avec la térébenthine : 10,5; 10; 10,1; 13,1; 28,3; 61,8. Je ne puis dire en ce moment s'il y avait ou non de l'oxyde de carbone dans ces résidus insolubles.

Quant à la portion dissoute, je ne désire pas laisser croire que j'y suppose la présence d'un seul corps; il n'y a pas, en vérité, à douter du contraire. Car, tandis que 1 volume de térébenthine introduit dans vingt fois son volume de gaz oléfiant, purifié de l'éther et des acides, absorbe $2\frac{1}{2}$ volumes du gaz, le même volume d'huile récente de térébenthine, mise en contact de la même manière avec la quantité du gaz qui reste quand la moitié a été dissoute, n'en prend plus que 1^{part},54. Et cependant, il y a un abondant résidu de gaz qui se dissoudrait à ce titre dans la térébenthine récente. Quand on a dissous les $\frac{2}{3}$ de 1 volume de gaz oléfiant, la partie la plus soluble de ce qui reste exige son volume de térébenthine récente pour être absorbée. Ainsi, d'abord 1 volume de camphine en dissolvait 2,50; puis, quand la portion la plus riche du gaz a disparu, le même volume n'en dissout plus que 1,54, et quand on a dissous une quantité plus grande encore du même gaz, 1 volume de camphine ne prend plus que 1 volume égal au sien. On ne peut s'expliquer ces faits que par la présence de différentes combinaisons dans la partie soluble du gaz.

On prépara avec soin une certaine quantité de gaz oléfiant, agité en vaisseaux clos avec son volume d'eau, abandonné pendant trois jours au contact du mélange d'eau et de chaux, et on le condensa ensuite. Cela fait, on en laissa perdre une portion considérable pour chasser l'atmosphère non condensée et les vapeurs les plus condensables, et on obtint alors les pressions suivantes :

Fahrenheit.	Atmosphères.	Fahreinheit.	Atmosphères.	Fahrenheit.	Atmosphères.
— 105°	4,60	— 65°	8,30	— 30°	16,22
100	4,82	60	9,14	25	17,75
95	5,10	55	10,07	20	19,38
90	5,44	50	11,10	15	21,11
85	5,84	45	12,23	10	22,94
80	6,32	40	13,46	5	24,87
75	6,89	35	14,79	0	26,90
70	7,55				

En examinant la forme de la courbe donnée par les pressions, il est clair que, comme dans les opérations précédentes, les pressions aux températures inferieures sont trop fortes pour qu'on puisse admettre l'existence d'un corps unique, et la forme de la courbe aux pressions les plus élevées prouve qu'il n'y avait point d'éther. En permettant au liquide de reprendre l'état gazeux et traitant 100 parties de ce gaz par la térébenthine, l'huile en absorba 89 et en laissa 11. Il n'y a pas de doute que la présence de cette dernière substance soluble par la pression dans la partie la plus facilement condensable, est la cause des irrégularités de la courbe et des pressions trop fortes aux plus basses températures.

La solu[illegible]hérée du gaz oléfiant, mêlée à huit ou neuf fois son [illegible] u, put se dissoudre, et on vitparaître peu à p[illegible] lles gazeuses dont la séparation fut

hâtée par une chaleur modérée. On put obtenir ainsi la moitié environ du gaz dissous. 1 volume de la solution alcoolique, mêlé à 2 volumes d'eau, fournit peu d'indices de séparation de gaz. La chaleur même n'en détermina pas la séparation immédiate, mais, peu à peu, mit en liberté la moitié environ du gaz employé.

La séparation du gaz dissous par l'eau, la chaleur ou un changement de pression, fournira donc les moyens de l'obtenir à un plus grand état de pureté. La possibilité de faire ces dissolutions sera aussi d'un grand secours dans l'analyse correcte des mélanges de carbures d'hydrogène. L'hydrogène de l'éclairage est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, ou la térébenthine, qui ne paraît pas dissoudre plus du $\frac{1}{15}$ du volume du gaz employé. Mais je dois abandonner, quant à présent, le développement de ces questions.

Acide carbonique. — On peut le conserver liquide dans des tubes garnis de robinets mastiqués, fermés par des bouchons à écrou; mais il faut se rappeler le ramollissement du mastic qui finit ainsi par céder. On avait disposé un tube semblable le 10 janvier. Le 15 février, il fit explosion, non par suite d'aucune fracture du tube, mais simplement en projetant la douille par suite d'une fissure dans le mastic. Il ne faut donc employer ce genre de fermeture que pour un service de quelques jours.

Oxygène. — On fondit et on pulvérisa du chlorate de potasse. On pulvérisa aussi du peroxyde de manganèse, on le chauffa au rouge pendant 30 minutes, on le mêla chaud encore avec le chlorate, et on plaça le mélange dans un long tube générateur muni d'une douille mastiquée. Enfin, on unit ce tube à un autre communiquant au condensateur. La chaleur d'une lampe à alcool appliquée avec précaution dégagea l'oxygène sans traces d'humidité, et les tubes, le tube chauffé comme le tube refroidi, supportèrent la pression produite. On éleva ainsi la pression intérieure à $58^{atm},5$ en abaissant la température du condensateur à

— 140 degrés Fahrenheit. Mais on ne vit aucune condensation. Un peu au-dessus de cette pression, le mastic de deux des douilles commença à céder, et je ne pus, avec cet appareil, pousser plus loin l'expérience.

Les nombres précédents, tout imparfaits qu'ils sont pour exprimer la force élastique des gaz condensés, suggérèrent à M. Dove l'idée de chercher si le même accroissement de température, exprimé en degrés du thermomètre, produisait les mêmes accroissements de pression pour les gaz ou les vapeurs en contact avec les liquides générateurs, pourvu toutefois que la pression initiale fût la même pour tous.

Ainsi, pour obtenir la différence entre 14 et 15 atmosphères de pression, pour la vapeur ou le protoxyde d'azote, il faut presque le même nombre de degrés. Pour obtenir la différence entre 20 et 25 atmosphères pour la vapeur ou l'acide muriatique, il faut la même quantité de chaleur. Une loi semblable rendrait les accroissements de force élastique les mêmes pour tous les corps, et la courbe applicable à la vapeur d'eau le serait également à toutes les autres vapeurs. Cependant, il ne paraît pas qu'il en soit ainsi. Il est vrai pour tous les corps que la force de la vapeur augmente en proportion géométrique pour des accroissements égaux de température, mais la raison de la progression n'est pas la même pour tous les corps. Autant que les faits observés sur l'eau, l'acide sulfureux, le cyanogène, l'ammoniaque, les hydrogènes arséniqué et sulfuré, les acides carbonique et muriatique, peuvent justifier la présentation d'une loi générale, on pourrait croire que plus un corps est volatil et plus est grande la rapidité avec laquelle la chaleur augmente sa force élastique en partant d'un point de départ commun à tous les corps mis en expérience. Ainsi, pour passer de 2 à 6 atmosphères, il faut ajouter a[illegible]orps déjà nommés les nombres suivants :

Eau [illegible] acide sulfureux, 63 degrés ; cyanogène, 64°,5 ; [illegible] 60 degrés ; hydrogène arséniqué,

54 degrés; hydrogène sulfuré, 56°,5; acide muriatique, 43 degrés; acide carbonique, 32°,5; protoxyde d'azote, 30 degrés. Et, bien que l'ordre de ces nombres ne soit pas exact et que, dans le cas du gaz oléfiant et du protoxyde d'azote, les courbes se traversent quelquefois, on se rend compte aisément de ces accidents par la composition variable des matières employées et les erreurs inévitables des premiers résultats. On a tout lieu de croire que les accroissements de force élastique sont proportionnels à la volatilité du corps, et que, par une étude plus approfondie, on arrivera à une loi générale qui permettra, au moyen d'une seule observation de la force élastique d'une vapeur en contact avec le liquide générateur, de trouver la force élastique correspondant à une autre température.

Il est douteux que la même loi subsiste quand les corps sont sur le point de prendre l'état indiqué par M. Cagniard-Latour. Cet état arrive trop tôt en égard à la pression voulue, suivant que le gaz liquide est plus léger et plus susceptible d'expansion sous l'influence de la chaleur, et que sa vapeur est plus pesante : aussi l'éther est-il disposé à prendre si facilement cet état. Mais bien qu'avec l'éther, l'alcool et l'eau, la substance la plus volatile prenne cet état à la plus basse pression, il ne s'ensuit pas qu'il en doive être toujours ainsi. Nous savons que l'éther prend cet état particulier entre 37 et 38 atmosphères, tandis que les acides muriatique et carbonique, le protoxyde d'azote, le gaz oléfiant, tous bien plus volatils, supportent des pressions bien plus élevées sans affecter le même état, et cela, malgré la grande différence de densité qui existe entre la vapeur de ces corps et le liquide qui lui a donné naissance. Maintenant, on ne sait pas si la courbe qui exprime les forces élastiques de la vapeur d'un liquide donné correspondant à des températures croissantes continue sans interruption, après que le corps a passé par cet état physique particulier. Aussi on ne peut en rien préjuger la question de savoir si le pas-

sage à cet état, plus tôt ou plus tard, aura sur les corps mis en expérience une influence quelconque qui modifie la loi générale énoncée plus haut.

Cette loi encourage beaucoup à continuer les tentatives de solidification de l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, au moyen de températures plus basses encore que celles qu'on a pu obtenir. Si, pour faire passer l'acide carbonique de 2 atmosphères à la pression d'une seule, il faut lui enlever la moitié du nombre de degrés nécessaires pour produire le même effet avec l'acide sulfureux, on peut s'attendre à ce qu'un abaissement de température moindre encore suffira pour ramener au même état l'azote ou l'hydrogène; de sorte qu'en combinant l'effet d'une température plus basse encore et d'un appareil perfectionné, on peut s'attendre à voir se liquéfier ou se solidifier ces deux corps.

RECHERCHES SUR L'ACIDE TITANIQUE;

PAR M. HENRI ROSE.

(*Annales de Poggendorff*, tome LXII, page 119.)

I. — FER TITANÉ.

Le fer titané, si abondant dans la nature, a été mainte fois examiné; mais on est arrivé aux résultats les plus différents. Les anciennes analyses de Klaproth, de Cordier, de Vauquelin et d'autres, ne pouvaient pas donner de résultats concordants, à cause de la séparation imparfaite de l'acide titanique et de l'oxyde de fer; ce n'est que plus tard qu'on a trouvé des méthodes plus exactes.

Je me suis servi, dans mes premières recherches sur le fer titané, de l' [illegible] rique versé dans la dissolution du minéral dans [illegible] ition de l'ammoniaque laissait dissous l'acid[illegible] oxyde de fer qui était précipité à

l'état de sulfure, par le sulfure d'ammonium. Plus tard, afin de déterminer les quantités relatives d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, j'employai deux méthodes indirectes : dans la première, je versais dans la dissolution du minéral une solution auricosodique (natriumgold); et d'après la quantité d'or métallique obtenu, je déterminais la quantité de soufre après l'addition de l'acide chlorhydrique.

Peu de temps après, M. Mosander analysa trois variétés de fer titané : celui du lac Ilmen, en Sibérie; ou ilménite, celui d'Arendal et celui d'Egersund en Norwége, qui avait aussi fait l'objet de mes recherches. Il traitait le minéral par l'hydrogène et regardait la perte de poids comme représentant l'oxygène combiné au fer. La masse calcinée, traitée par l'acide chlorhydrique, laissait dissoudre le fer seul, tandis que l'acide titanique formait le résidu; il oxydait complétement le fer contenu dans la dissolution, et il précipitait l'oxyde ferrique par l'ammoniaque; en comparant la quantité d'oxygène contenue dans cet oxyde avec la perte de poids obtenue dans le traitement par l'hydrogène, il concluait les quantités relatives de l'oxyde ferreux et de l'oxyde ferrique.

M. de Kobell précipitait ensemble de la dissolution du fer titané, l'oxyde de fer et l'acide titanique, par la méthode de Fuchs, au moyen du carbonate de chaux, dissolvait le précipité dans l'acide chlorhydrique, tranformait l'oxyde ferrique en oxyde ferreux, au moyen de l'hydrogène sulfuré, et le séparait, à cet état, de l'acide titanique, au moyen du carbonate de chaux. L'oxyde ferreux était de nouveau transformé en oxyde ferrique, et celui-ci était précipité par l'ammoniaque. M. de Kobell analysa de cette manière, outre le fer titané d'Egersund, celui de Gastein, celui d'Aschaffenburg, et celui de Suisse.

Les chimistes que je viens de nommer ont reconnu, dans le fer titané, la présence de l'acide titanique, de l'oxyde ferrique et de l'oxyde ferreux. Mais, quoique les méthodes qu'ils

ont employées dans leurs recherches ne laissent rien à objecter, les analyses d'un fer titané de la même localité leur ont donné des résultats fort différents. Le fer titané d'Egersund en Norwége a été analysé par M. Mosander, par M. de Kobell et par moi-même. Les analyses des deux premiers chimistes s'accordent assez bien entre elles ; mais elles s'éloignent notablement des miennes.

M. Mosander a obtenu dans trois opérations sur le fer d'Egersund :

	I.	II.	III.
Acide titanique	39,04	42,59	41,08
Oxyde ferrique	29,16	23,21	25,95
Oxyde ferreux	27,23	29,27	29,04
Oxyde manganeux	0,21	"	"
Magnésie	2,30	1,22	1,94
Oxyde de cérium et yttria	"	"	0,58
Oxyde chromique	0,12	0,33	"
Silice	0,31	1,65	0,07
	99,33	98,75	99,13

Le résultat d'une analyse de M. de Kobell est le suivant :

Acide titanique	43,24
Oxyde ferrique	28,66
Oxyde ferreux	37,91
	99,81

Enfin le même minéral m'a donné :

Acide titanique	43,73
Oxyde ferrique	42,70
Oxyde ferreux	13,57
	100,00

La concordance des résultats de M. Mosander et de M. de Kobell semble en indiquer l'exactitude ; cependant, si l'on fait attention à la description de mon procédé, on remarquera qu'il ne peut donner lieu à aucune erreur notable.

Pour la quantité d'acide titanique, celle que j'ai obtenue s'accorde parfaitement avec celle de M. de Kobell et ne s'éloigne pas plus de celle de M. Mosander que ne le font entre eux ses propres résultats. Mais, quant aux quantités

relatives d'oxyde ferrique et d'oxyde ferreux, elles offrent une circonstance particulière. En effet, j'avais obtenu, dans mes premières recherches, une quantité d'oxyde ferrique correspondant à 40,91 pour 100 de fer métallique : dans mes analyses récentes, je n'ai pas déterminé directement la quantité de fer ; mais j'ai employé, pour reconnaître les quantités de peroxyde et de protoxyde, la méthode indirecte indiquée plus haut. Si l'on cherche la quantité totale de fer métallique correspondant à ces deux nombres, on trouve 40,09 pour 100, quantité parfaitement d'accord avec la première, surtout si l'on réfléchit combien il reste souvent d'incertitude dans une détermination indirecte.

Or, les analyses de M. de Kobell et de M. Mosander présentent une quantité de fer tout à fait semblable. En effet, celle qu'on déduit de l'analyse de M. de Kobell est 41,42 pour 100, et celles que fournissent les trois analyses de M. Mosander sont 41,24, 39,09 et 40,40 pour 100.

Ce rapprochement m'avait fait penser depuis longtemps que le fer titané ne contient peut-être pas les éléments que les chimistes y ont reconnus, et que, dans les divers traitements que subit le minéral, on obtient des produits différents, suivant la méthode que l'on emploie.

Mon frère a fait remarquer depuis longtemps que l'ilménite a la forme cristalline du fer oligiste, et qu'il en est de même pour tous les autres fers titanés cristallisés. Cette similitude était difficile à expliquer, d'après ce que l'on savait de la composition de ces substances.

M. Mosander a présenté sur ce sujet une explication plus ingénieuse que vraisemblable, car aucun exemple analogue ne venait la confirmer. Il admettait que le titanate d'oxyde ferreux $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$ était isomorphe avec l'oxyde ferrique $\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$, puisque dans les deux combinaisons il y a le même nombre d'atomes d'oxygène et de métal, et que le fer et le titane sont isomorphes. Mais nous ne connaissons jusqu'ici aucun cas d'isomorphisme entre deux combinaisons dont l'une, ana-

logue aux sels, est formée de deux corps oxydés, tandis que l'autre est un simple oxyde.

Lorsque Fuchs eut découvert dans l'étain un oxyde d'une composition analogue à l'oxyde ferrique, il me parut vraisemblable que la même chose avait lieu pour le titane, et que le nouveau corps pouvait être l'oxyde bleu qu'on obtient par la réduction de l'acide titanique.

Récemment Fuchs a montré, dans des recherches sur le sphène, que la composition probable de cet oxyde était représenté par 2 Ti + 3 O.

Si l'on admet un pareil oxyde de titane dans les différents fers titanés, leur isomorphisme avec le fer oligiste n'a plus rien d'étonnant lorsqu'on admet que cet oxyde se combine avec l'oxyde de fer en diverses proportions, car l'oxyde de titane et l'oxyde ferrique, ayant des compositions analogues, peuvent bien être isomorphes.

On est donc forcé de n'admettre dans tous les fers titanés que de l'oxyde ferrique et pas d'oxyde ferreux.

J'ai fait depuis longtemps la remarque que l'oxyde bleu de titane, en présence de bases fortes, décompose l'eau, met de l'hydrogène en liberté et se transforme en acide titanique. Si l'on dissout cet oxyde avec de l'oxyde ferrique dans l'acide chlorhydrique, et qu'on traite la dissolution par du carbonate de chaux, l'oxyde ferrique peut se transformer en oxyde ferreux, tandis qu'il se forme de l'acide titanique, et sans que l'eau soit décomposée. Aussi M. de Kobell qui, comme je l'ai dit, a analysé les fers titanés par cette méthode, a trouvé dans toutes ses analyses de l'oxyde ferreux, et il en a obtenu d'autant plus qu'il y avait plus d'acide titanique.

Dans un fer titané de Suisse, connu sous le nom d'eisenrose et que M. de Kobell a nommé basanomélane, qui ne contenait q[illegible] pour 100 d'acide titanique, il n'a trouvé qu[illegible] 100 d'oxyde ferreux, tandis qu'il a obtenu 8[illegible] d'oxyde ferrique; dans une autre

variété contenant seulement 3,57 pour 100 d'acide titanique, il n'a obtenu que 1,61 pour 100 d'oxyde manganeux et ferreux.

J'ai dissous par l'acide chlorhydrique, dans un vase fermé, de l'isérine, de l'ilménite et du fer titané d'Egersund porphyrisé, et j'ai traité la solution par le carbonate de chaux. J'ai ainsi obtenu un abondant précipité qui contenait de l'oxyde ferrique; mais la liqueur filtrée donna une quantité très-notable de bleu de Prusse par le cyanure ferrico-potassique, et l'ammoniaque y détermina le précipité verdâtre caractéristique des dissolutions d'oxyde ferreux.

Si l'on admet l'oxyde de titane dans les fers titanés, et si, dans les analyses de M. de Kobell, on retranche le quart de l'oxygène contenu dans l'acide titanique, on arrive dans tous les cas à des quantités presque identiques avec celles qui seraient nécessaires, pour transformer en oxyde ferrique la quantité trouvée d'oxyde ferreux.

Dans la simple dissolution du fer titané par l'acide chlorhydrique, une partie au moins de l'oxyde de titane doit déjà être transformée en acide titanique par l'oxyde ferrique qui donne ainsi naissance à l'oxyde ferreux, sans quoi la dissolution devrait avoir une couleur plus bleuâtre, quoiqu'il soit bien possible que la présence du chloride et du chlorure de fer masque la couleur bleue de l'oxyde de titane, ou plutôt du chlorure de titane.

Dans mon analyse du fer titané d'Egersund, la quantité de fer resté à l'état d'oxyde ferrique, est à celle qui a passé à l'état d'oxyde ferreux dans le rapport de 3 : 1. Une petite quantité d'oxyde de titane a donc pu seule se transformer en acide titanique.

Dans les analyses de M. Mosander, comme dans celle de de M. de Kobell, l'oxyde de titane s'est tout entier transformé en acide titanique, aux dépens de l'oxyde ferrique, peut-être à cause de la haute température qu'il a subie, et de l'inertie de l'hydrogène auquel le minéral a été soumis,

qui, incapable de ramener à l'état d'oxyde l'acide titanique qui a pris naissance, ne peut que réduire à l'état métallique l'oxyde ferrique et l'oxyde ferreux formé dans l'opération.

Aussi, dans toutes les analyses de M. Mosander et de M. de Kobell, trouve-t-on d'autant plus d'oxyde ferreux, qu'il y a plus d'acide titanique. Le maximum a lieu dans l'ilménite; le fer titané d'Egersund en contient un peu moins et celui d'Arendal offre un minimum ; une analyse d'un fer titané d'Uddewalla en Suède, faite par M. Plantamour par la méthode de M. Mosander, montre le même résultat.

Le sesquioxydule d'étain $2Sn + 3O$ montre dans beaucoup de cas des propriétés analogues à celles de l'oxyde de titane dans le fer titané. Si on le dissout dans l'acide chlorhydrique et qu'on le traite par une dissolution de cyanure ferrico-potassique, on n'obtient aucun précipité de bleu de Prusse. Mais si l'on ajoute à la dissolution du sesquioxydule d'étain, une solution de perchlorure de fer parfaitement exempte de protoxyde ou plutôt de protochlorure, on obtient, par le cyanure ferrico-potassique, un abondant précipité de bleu de Prusse.

Il est évident que le protochlorure d'étain de la dissolution chlorhydrique a enlevé à l'oxyde ferrique une portion de son oxygène pour passer à l'état de perchlorure.

Le fer titané est tantôt plus, tantôt moins, quelquefois pas du tout magnétique. Si l'on admettait que, dans un minerai de fer doué du magnétisme, il doit nécessairement se trouver de l'oxyde ferreux, les considérations que j'ai présentées sur la composition du fer titané tomberaient à faux. Mais, d'après Haüy, tous les oxydes de fer naturels possédant l'éclat métallique, sont magnétiques. Maints fers oligiques, qui ne contiennent pas de protoxyde, sont souvent fortement magnétiques ; l'ilménite, au contraire, qui, d'après M. Mo[illegible] est le fer titané renfermant le plus d'oxyde fer[illegible] [illegible]ue très-faiblement attirable à l'aimant, tandi[illegible] [illegible]anés où l'on n'a indiqué qu'une

petite quantité de protoxyde de fer, sont fortement magnétiques ; tel est par exemple le fer titané d'Aschaffenburg.

La couleur noire est encore un argument en faveur de la présence de l'oxyde de titane dans les fers titanés. Si, en effet, ces minéraux étaient des sels titaniques, leur couleur serait brune, comme celle des sphènes qui contiennent de l'oxyde ferreux, tandis que les sphènes sans fer sont blancs. Sous ce rapport, on peut comparer le fer titané au wolfram, dans lequel le comte Schaffgotsch a reconnu la présence de l'oxyde de tungstène, qui est sans contredit la cause de la couleur noire du minéral, puisque le tungstate de chaux naturel est tout à fait blanc.

Il est difficile de prouver par des expériences la présence de l'oxyde de titane et l'absence de l'oxyde ferreux dans les fers titanés. En effet, si l'on cherche à oxyder complétement le fer titané, on n'est conduit à aucun résultat, parce que la quantité d'oxygène employée par l'oxyde de titane, pour se transformer en acide titanique, ne diffère pas beaucoup de celle que la quantité d'oxyde ferreux qu'on trouve dans le minéral prendrait pour passer à l'état d'oxyde ferrique.

Si l'on calcine du fer titané dans un courant de chlore sec, on obtient beaucoup de chloride de fer, qui se volatilise, et l'acide titanique reste avec le minéral non attaqué. Or, le résultat sera certainement le même, que le fer titané contienne de l'oxyde ferreux et de l'acide titanique, ou bien de l'oxyde ferrique et de l'oxyde de titane. Cependant on ne doit pas s'arrêter à ces essais, car j'ai trouvé plus tard que l'oxyde ferrique pur, chauffé dans un courant de chlore sec, se transforme en chloride de fer.

Le poids atomique de l'oxyde de titane, $2Ti+3O$, diffère peu de celui de l'oxyde ferrique; ils sont entre eux comme les nombres

$$907,372 : 978,426.$$

Nous ne pouvons pas déterminer la pesanteur spécifique de l'oxyde de titane; mais, si nous déterminons son volume

atomique, en admettant que les diverses variétés de fer titané analysées contiennent de l'oxyde de titane et de l'oxyde ferrique en diverses proportions, nous trouverons que ce volume diffère peu de celui de l'oxyde ferrique, ce qui donne beaucoup de vraisemblance à notre supposition, ainsi qu'à l'isomorphisme de l'oxyde de titane et de l'oxyde ferrique.

Mon frère a donné les pesanteurs spécifiques de plusieurs variétés de fer titané, dans le Mémoire où il prouve que ce minéral est isomorphe avec le fer oligiste. Si l'on compare ces pesanteurs avec la composition de ces diverses variétés, autant qu'on la connaît, on trouve qu'elles sont d'autant plus considérables et plus rapprochées de celle du fer oligiste que le minéral contient plus d'oxyde ferrique. Dans le tableau suivant, j'ai réuni les analyses connues des diverses variétés de fer titané, et j'ai écrit leur formule en supposant qu'elles ne contiennent que de l'oxyde de titane et de l'oxyde ferrique. J'ai calculé le poids atomique, la pesanteur spécifique et le volume atomique, afin de rendre uniformes les poids atomiques, qui sont immédiatement donnés par les formules adoptées. On les a divisés par le poids de l'atome du titane et de l'oxyde ferrique donné par les formules.

LOCALITÉS.	FORMULES CHIMIQUES.		COMPOSITION calculée. Oxyde de titane.	Oxyde de fer.	POIDS atomique.	PESANTEUR SPÉCIFIQUE.		VOLUME atomique.
Gastein	$5\ddot{\overline{Ti}} + 4\dddot{\overline{Fe}}$	de Kobell.	53,69	46,31	938,951	4,661	de Kobell.	201
Herwiese	$\ddot{\overline{Ti}} + \dddot{\overline{Fe}}$	H. Rose.	48,12	51,88	942,899	4,681	G. Rose.	201
Lac Ilmen	$4\ddot{\overline{Ti}} + 5\dddot{\overline{Fe}}$	Mosander.	42,59	57,41	946,846	4,766	G. Rose.	199
						4,768		198
						4,808		197
Herwiese	$3\ddot{\overline{Ti}} + 4\dddot{\overline{Fe}}$	H. Rose.	41,02	58,98	947,974	4,760	G. Rose.	201
Egersund	$2\ddot{\overline{Ti}} + 3\dddot{\overline{Fe}}$	H. Rose.	38,25	61,75	950,004	4,787	Mosander.	198
		Mosander.	....		....	4,739	G. Rose.	200
		de Kobell.	....		.. ....	4,750		200
Arendal	$\ddot{\overline{Ti}} + 3\dddot{\overline{Fe}}$	Mosander.	23,62	76,49	960,662	4,745	Mosander.	202
						4,488		214
						4,931	G. Rose.	195
Spessart	$\ddot{\overline{Ti}} + 6\dddot{\overline{Fe}}$	de Kobell.	13,39	86,61	968,277	4,78	de Kobell.	203
Fer oligiste de l'île d'Elbe	$\dddot{\overline{Fe}}$		....		978,426	5,191	G. Rose.	189
Id. du Saint-Gothard	$\dddot{\overline{Fe}}$		....		978,426	5,214	G. Rose.	188
Id. de Kragero (Norwége)	$\dddot{\overline{Fe}}$		....		978,426	5,230	G. Rose.	187
Hématite rouge	$\dddot{\overline{Fe}}$		....		978,426	4,7 à 4,9	Breithaupt.	209 à 200
Oxyde ferrique artificiel, préparé par l'acide nitrique	$\dddot{\overline{Fe}}$		....		978,426	4,959	Heraporth.	197
Oxyde chromique artificiel	$\dddot{\overline{Cr}}$		....		1003,638	5,21	Wohler.	199

La dernière colonne du tableau montre que, dans toutes les variétés de fer titané analysées, le volume atomique est le même. La pesanteur spécifique du fer titané d'Arendal, par M. Mosander, s'éloigne seule assez notablement des autres pour qu'on puisse croire qu'il y a eu erreur. Le volume atomique des diverses variétés de fer oligiste s'éloigne un peu de celui du fer titané, mais cependant moins qu'il n'arrive ordinairement pour les substances isomorphes.

Il est assez remarquable que le volume atomique de l'oxyde ferrique, qui se déduit de la pesanteur spécifique de quelques variétés d'hématite rouge et de l'oxyde artificiel, s'accorde plus avec ceux qui appartiennent au fer titané et à l'oxyde de chrôme qu'avec ceux du fer oligiste. Je n'ai pas joint au tableau le volume atomique du corindon et du saphir isomorphe, du fer oligiste et du fer titané, parce qu'il s'éloigne trop des leurs, puisqu'il n'est que de 161, en admettant, avec Mohs, que la pesanteur spécifique du saphir est de 3,979.

L'isomorphisme de l'oxyde de titane et du fer oligiste explique facilement pourquoi on trouve souvent une petite quantité d'acide titanique dans le fer oligiste, même cristallisé.

II. — SUR LES MINÉRAUX CONTENANT DE L'ACIDE TITANIQUE.

Sphène (titanite).

La difficulté que l'on éprouve à séparer la silice de l'acide titanique fait que le peu d'analyses du sphène qui aient été faites diffèrent considérablement entre elles.

Klaproth avait d'abord analysé le sphène de Passau en le fondant avec de l'hydrate de potasse. La masse, dissoute dans l'eau sursaturée d'acide chlorhydrique, laissa la silice comme résidu, [illegible] eur filtrée fut précipitée par une dissolution de carb[illegible] sse. Le précipité, séché et mis en digestion da[illegible] hydrique, laissa un nouveau résidu

de silice. De l'ammoniaque versé dans cette liqueur filtrée précipita l'acide titanique, et, après sa séparation, on obtint la chaux au moyen du carbonate de potasse.

Plus tard, Klaproth analysa le sphène de Salzbourg en le mettant digérer à chaud dans l'acide chlorhydrique. Le résidu insoluble fut fondu avec du carbonate de potasse, repris par l'eau, et celle-ci saturée d'acide chlorhydrique. Les deux solutions chlorhydriques réunies furent précipitées par l'ammoniaque, et sa liqueur filtrée fut débarrassée de la chaux par le carbonate de potasse. Le mélange de silice et d'acide titanique, précipité par l'ammoniaque, fut modérément séché et traité par l'acide chlorhydrique, qui, s'emparant de l'acide titanique, laissa la silice non dissoute.

Les résultats des analyses furent les suivants :

	Passau.	Salzbourg.
Silice	35	36
Acide titanique	33	46
Chaux	33	16
Manganèse	Trace.	"
Eau	"	1
	101	99

Ces résultats diffèrent beaucoup l'un de l'autre. Il n'en pouvait être autrement, d'après la méthode employée. La seconde était plus propre que la première à donner des résultats approchés ; cependant la quantité de chaux trouvée est encore trop petite.

Cordier a trouvé le sphène du Saint-Gothard composé de

Silice	28,0
Acide titanique	33,3
Chaux	32,2
	93,5

Il l'attaquait par l'acide chlorhydrique, évaporait à siccité, reprenait par l'eau, recueillait la silice sur un filtre, précipitait l'acide titanique par l'ammoniaque, et ensuite la chaux par la potasse caustique.

Ces trois analyses, datant déjà de loin, ne peuvent pas inspirer une grande confiance.

Fuchs a récemment fait une analyse du sphène de Schwarzenstein en Zillerthal, par une méthode très-ingénieuse.

L'attaque du minéral par l'acide chlorhydrique ne lui ayant pas réussi, il le fondit avec de la potasse, fit bouillir dans l'eau la masse calcinée, afin de se débarrasser de l'excès de potasse, et sépara, par les moyens ordinaires, une petite portion de silice dissoute dans cette opération. Le résidu fut dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, et la dissolution, bien à l'abri de l'air, fut laissée pendant plusieurs jours en contact avec de la tournure de cuivre, à une température de 40 degrés Réaumur. La silice forma une gelée, tandis que l'acide titanique, ramené par le cuivre à l'état d'oxyde de titane, resta dissous dans la liqueur, en la colorant fortement en violet bleu.

La silice étant séparée, l'oxyde de titane contenu dans la liqueur fut transformé en acide titanique, et celui-ci précipité par l'ammoniaque; un oxalate versé dans la dissolution filtrée en sépara la chaux. La quantité de cuivre dissoute par l'acide chlorhydrique pouvait donner celle de l'acide titanique.

Les résultats furent :

Acide titanique................	43,21
Silice..........................	32,52
Chaux..........................	24,18
	99,91

Les anciennes analyses du sphène que j'ai faites à diverses époques me laissaient dans l'incertitude, à cause des écarts qu'elles présentaient entre elles. Une nouvelle méthode, à laquelle j'ai eu recours en dernier lieu, m'a donné des résultats pl[illegible]isants.

L'acid[illegible]ique, surtout concentré, attaque le [illegible] fine. La chaux et l'acide titanique,

ainsi que l'oxyde de fer, s'il y en a, se dissolvent, et la silice reste comme résidu.

Cependant l'attaque est si incomplète, que la silice retient des quantités considérables d'acide titanique et de chaux. Cette dernière substance s'y trouve même, par rapport à l'acide titanique, en plus grande proportion que dans le minéral non attaqué. Si l'on traite la silice obtenue par une dissolution de carbonate de soude, elle laisse un résidu pesant souvent la moitié de son propre poids, et quelquefois moins. Qu'il me soit permis de rapporter ici quelques analyses de sphène par l'acide chlorhydrique, pour montrer quelles erreurs grossières on peut commettre dans l'essai des substances titanifères, lorsqu'on ne procède pas avec de grandes précautions et qu'on n'essaie pas soigneusement tous les produits que l'on obtient.

J'ai opéré sur un sphène très-pur du Zillerthal, d'une légère couleur jaune verdâtre. La pesanteur spécifique des cristaux entiers était de 3,535. Leur poudre, excessivement fine, placée avec de l'acide chlorhydrique concentré dans un verre qu'on pouvait fermer, fut soumise pendant plusieurs jours à une chaleur assez peu élevée pour que l'acide titanique ne fût pas précipité. La silice non dissoute fut séparée de la liqueur, d'où l'on précipita l'acide titanique par l'ammoniaque. En le calcinant, il offrit la phosphorescence qu'on lui connaît. La chaux fut ensuite précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

2gr,335 de poudre fine donnèrent :

Silice	1,192	=	Silice	51,09
Acide titanique	0,784		Acide titanique	33,60
Carbonate de chaux	0,646		Chaux	15,54
				100,23

La silice, après calcination, était légèrement jaunâtre; maintenue pendant longtemps en ébullition avec du carbonate de soude, elle laissa un résidu de 0gr,711, ou 30,48 pour 100.

L'analyse du même sphène fut refaite en le mettant digérer plusieurs jours dans l'acide chlorhydrique, enlevant l'acide et le remplaçant par du nouveau à trois reprises différentes. On obtint cette fois, de 1gr,635 :

Silice	0,636	} = {	Silice	38,90
Acide titanique	0,654		Acide titanique	40,00
Carbonate de chaux	0,571		Chaux	19,62
				98,52

La silice était plus pure que la première fois; cependant une solution de carbonate de soude en sépara un résidu de 0gr,276 = 16,88 pour 100. Ce résidu fut fondu avec du bisulfate de potasse. La masse fondue, traitée par l'eau, abandonna de la silice dans laquelle un essai au chalumeau indiqua, avec le sel de phosphore, une très-petite quantité d'acide titanique, et, avec la soude, un peu d'acide sulfurique. La liqueur fut débarrassée de l'acide titanique par l'ammoniaque, puis la chaux fut précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Cependant la somme des trois éléments dépassait la quantité de matière employée, car 0,276 avaient donné :

Silice	0,204
Acide titanique	0,032
Chaux	0,056
	0,292

Je montrerai plus loin que cette augmentation de poids, qui peut être souvent très-considérable, arrive toujours lorsqu'on attaque un silicate par le bisulfate de potasse.

Si l'on admet que l'excès de poids se répartit également sur chaque élément, et qu'on ajoute les nouvelles quantités aux premières, le résultat de la seconde analyse deviendra :

Silice	33,82
Acide titanique	41,84
Chaux	22,86
	98,52

Ce [illegible] he déjà beaucoup de celui de Fuchs;

cependant il ne doit pas encore être rigoureux, puisque la silice contenait une très-petite quantité d'acide titanique.

Dans d'autres expériences, j'ai fondu le sphène avec du carbonate de potasse et traité la masse fondue par l'acide chlorhydrique. La dissolution était ordinairement complète lorsqu'on faisait digérer dans l'acide chlorhydrique concentré le résidu blanc qui se formait d'abord. Cependant on obtenait quelquefois un résidu brun qui résistait obstinément à l'action de l'acide chlorhydrique. L'acide titanique était précipité par l'ammoniaque, et de la liqueur filtrée on séparait la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le poids de cette substance était très-peu inférieur à celui qui existe dans le minéral.

La silice titanifère était séchée et traitée par l'acide chlorhydrique, qui dissolvait l'acide titanique seul, lequel était précipité au moyen de l'ammoniaque. Cette méthode, essentiellement semblable à celle que Klaproth a employée pour l'analyse du sphène de Salzbourg, peut donner des résultats très-approchés, lorsqu'on a soin de rechercher encore la silice qui s'est ordinairement redissoute avec l'acide titanique, et qui est contenue dans la liqueur traitée par l'ammoniaque après la séparation de la silice; mais on n'est jamais certain que la séparation soit complète. J'ai pu, du reste, par cette méthode, isoler l'une de l'autre, d'une manière suffisamment approchée, des quantités pesées de silice et d'acide titanique purs.

On échoue, au contraire, complétement dans cette séparation, lorsqu'on fait bouillir dans une solution de carbonate de soude le précipité de silice titanifère obtenu par l'ammoniaque et légèrement séché. L'acide titanique qui ne se dissout pas retient une quantité notable de silice.

J'ai encore fait fortement rougir du sphène avec du carbonate de baryte, pour voir si, en traitant la masse calcinée par l'acide chlorhydrique étendu, j'obtiendrais la plus grande partie de la silice. Près de la moitié de cette sub-

stance resta en effet insoluble; l'autre moitié était dissoute avec l'acide titanique, la chaux et la baryte. La silice titanifère fut précipitée par l'ammoniaque de la solution chlorhydrique, mais la détermination subséquente de la chaux fut difficile.

La meilleure méthode d'analyse pour le sphène, lorsqu'on veut déterminer directement ses trois éléments, consiste dans l'emploi de l'acide sulfurique concentré. Le minéral, réduit en poudre impalpable, est placé dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique étendu d'environ la moitié d'eau. On chauffe, en remuant la masse, jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser. L'acide titanique se dissout dans l'acide sulfurique; la chaux se sépare aussi assez bien de la silice. Après le refroidissement, on verse beaucoup d'eau sur la masse. Cependant la silice qui reste non dissoute n'est rien moins que pure. Si l'on enlève le liquide qui la couvre, on voit qu'elle est mélangée avec une poudre jaunâtre, pesante, qui se distingue bien de la silice pure; mais, si l'on recommence l'attaque par l'acide sulfurique, on voit diminuer la poudre jaune. Pourtant ce n'est qu'après avoir répété cinq fois cette opération, et avoir traité la masse refroidie par l'eau, que la silice devient parfaitement blanche. Traitée par la solution de carbonate de soude, elle donne un résidu insoluble, à la vérité plus considérable qu'aucun de ceux fournis dans le même traitement par la silice provenant d'autres silicates, mais pourtant bien moindre que le résidu laissé par la silice du sphène attaqué par l'acide chlorhydrique.

1gr,022 de sphène du Zillerthal ont donné 0,338 de silice abandonnant, après son traitement par le carbonate de soude, un résidu de 0,052. Ce résidu fut complétement attaqué par sa fusion avec du bisulfate de potasse. La masse fondue, trai[illegible] l'eau, laissa 0,044 de silice insoluble. La liqueur fi[illegible]tenait pas d'acide titanique; mais on en retira, [illegible] ordinaire, 0,008 de chaux.

Après la détermination de la silice, l'acide titanique fut précipité par l'ammoniaque; il pesait $0^{gr},436$ et contenait 0,011 d'oxyde de fer, qui fut séparé de la dissolution de l'acide titanique dans l'acide sulfurique concentré. La chaux obtenue après la séparation de l'acide titanique pesait 0,264. Le résultat de l'analyse est donc :

Silice	32,29
Acide titanique	41,58
Oxyde de fer	1,07
Chaux	26,61
	101,55

L'attaque du sphène se fait très-bien par la fusion avec le bisulfate de potasse, et l'analyse est ainsi plus facile que par l'acide sulfurique; mais cette méthode donne des résultats un peu moins certains.

J'ai déjà fait remarquer plus haut qu'en suivant ce procédé on obtient une augmentation de poids qui peut souvent être considérable, et qui provient de ce que la silice paraît former avec le sulfate de potasse une combinaison remarquable, insoluble dans l'eau, et qui mérite une étude plus approfondie. J'ai fondu un poids connu de silice pure avec un excès de bisulfate de potasse, et j'ai traité la masse fondue par l'eau, jusqu'à ce qu'elle ne se troublât plus en y versant un sel de baryte, et qu'elle ne donnât plus la moindre tache par l'évaporation sur une lame de platine. Le résidu insoluble pesait notablement plus que la silice employée. Avec le sel de phosphore, au chalumeau, il se conduit comme la silice pure; mais, avec la soude, il donne une perle rouge au feu de réduction.

$1^{gr},019$ de sphène furent fondus avec du bisulfate de potasse. La masse fondue traitée par l'eau abandonna 0,364 de silice qui, traitée par le carbonate de soude, laissa un résidu de 0,098. Celui-ci, fondu de nouveau avec du bisulfate de potasse, contenait 0,081 de silice et 0,013 d'acide titanique.

De la liqueur séparée de la silice, l'ammoniaque précipita $0^{gr},432$ d'acide titanique soluble sans résidu dans l'acide sulfurique concentré. L'oxyde de fer ne fut pas séparé : enfin, on obtint 0,510 de carbonate de chaux. Le résultat de l'analyse est donc :

Silice	34,25
Acide titanique ferrifère	42,39
Chaux	28,26
	104,90

L'augmentation de poids provient ici à peu près toute de ce que la silice avait pris du sulfate de potasse; la quantité de chaux de cette analyse qui, du reste, s'accorde bien avec l'autre, a été déterminée plus exactement que la première fois.

M. Rosalés a analysé dans mon laboratoire le sphène brun d'Arendal, plus ferrifère que celui de Zillerthal. Deux analyses ont donné :

	I.			II.	
		En 100es.			En 100es.
Silice	0,295	30,69	Silice	0,122	31,20
Acide titanique. Oxyde de fer	0,458	47,65	Acide titanique.	0,160	40,92
			Oxyde de fer	0,022	5,63
Chaux	0,212	22,06	Chaux	0,087	22,25
	0,967	100,60		0,391	100,00

Les résultats des analyses du sphène vert-jaunâtre de Zillerthal et brun d'Arendal, montrent qu'il y a d'autant moins de fer que la chaux est plus abondante; d'où il suit que le fer doit être à l'état d'oxydule pouvant remplacer la chaux.

L'analyse du sphène est très-facile quand on l'attaque par l'acide fluorhydrique, d'après la méthode ordinaire : la poudre fine s'attaque avec un dégagement notable de chaleur.

M. Brook[illegible] Manchester, a analysé de cette manière, dans mon l[illegible] le sphè[illegible] Passau, examiné, il [illegible] la marche ordi-

De la liqueur séparée de la silice, l'ammoniaque précipita $0^{gr},432$ d'acide titanique soluble sans résidu dans l'acide sulfurique concentré. L'oxyde de fer ne fut pas séparé : enfin, on obtint 0,510 de carbonate de chaux. Le résultat de l'analyse est donc :

Silice	34,05
Acide titanique ferrifère	42,39
Chaux	28,16
	104,60

L'augmentation de poids provient ici à peu près toute de ce que la silice avait pris du sulfate de potasse ; la quantité de chaux de cette analyse qui, du reste, s'accorde bien avec l'autre, a été déterminée plus exactement que la première fois.

M. Rosalès a analysé dans mon laboratoire le sphène brun d'Arendal, plus ferrifère que celui de Zillerthal. Deux analyses ont donné :

I.		En 100es.
Silice	0,295	30,69
Acide titanique. } Oxyde de fer }	0,458	47,65
Chaux	0,212	22,06
	0,967	100,60

II.		En 100es.
Silice	0,122	31,20
Acide titanique	0,160	40,92
Oxyde de fer	0,022	5,63
Chaux	0,087	22,25
	0,391	100,00

Les résultats des analyses du sphène vert-jaunâtre de Zillerthal et brun d'Arendal, montrent qu'il y a d'autant moins de fer que la chaux est plus abondante ; d'où il suit que le fer doit être à l'état d'oxydule pouvant remplacer la chaux.

L'analyse du sphène est très-facile quand on l'attaque par l'acide fluorhydrique, d'après la méthode ordinaire : la poudre fine s'attaque avec un dégagement notable de chaleur.

M. Brook ichester, a analysé de cette manière,
dans mon la phène brun de Passau, examiné,
il y a longte oth ; il a suivi la marche ordi-

naire du traitement par les acides fluorhydrique, sulfurique et chlorhydrique. $0^{gr},981$ de sphène ont donné un résidu insoluble de 0,017 = 1,73 pour 100 qui, fondu avec du bisulfate de potasse, a été trouvé formé de 0,008 = 0,81 pour 100 de silice et de 0,009 = 0,91 pour 100 d'acide titanique ferrifère. Le mélange d'acide titanique de chaux et de protoxyde de fer pesait 0,6717 = 68,46 pour 100. La quantité de silice déterminée par différence était donc de 0,2923 = 29,82 pour 100, ce qui, joint à celle du résidu, donne 30,63 pour 100.

Le résultat de l'analyse a été :

		En 100es.
Silice	0,3003	30,63
Acide titanique	0,4176	42,56
Protoxyde de fer	0,0386	3,93
Chaux	0,2453	25,00
		102,12

Cette petite augmentation de poids provient sans doute d'un lavage incomplet de l'acide titanique.

La quantité d'oxygène des divers éléments du sphène est, d'après les analyses précédentes,

	Zillerthal.	Arendal.	Passau.
Dans la silice	16,77	16,21	15,91
Dans l'acide titanique	16,51	16,25	16,89
Dans l'oxydate de fer	0,22	1,28	0,89
Dans la chaux	7,47	6,25	7,02

La formule qui se déduit immédiatement de là est donc :

$$\dot{C}a^3 \dddot{S}i + \ddot{T}i^3 \dddot{S}i,$$

qui, abstraction faite de l'oxyde de fer, correspond aux nombres suivants :

Silice	30,93
Acide titanique	40,47
Chaux	28,60
	100,00

J'ai décrit avec quelque détail, dans ce qui précède, les recherches entreprises sur le sphène, et surtout celles qui

conduisent aux résultats les plus erronés, afin de faire remarquer une circonstance qui peut quelquefois être importante dans l'analyse des silicates et qu'on avait négligée jusqu'ici.

Quand un silicate est attaquable par un acide fort, par exemple par l'acide chlorhydrique, et qu'il est dissous dans cet agent, la silice que l'on sépare peut être plus ou moins pure. Pour s'assurer de sa pureté, on la fait bouillir pendant longtemps dans un creuset de platine avec un excès de carbonate de soude : si la silice est parfaitement pure, elle se dissout complétement; sinon, il y a un résidu insoluble. Le premier cas se présente presque toujours quand on a fondu le minéral avec un carbonate alcalin et séparé la silice par les moyens ordinaires, pourvu que ce minéral ne soit pas très-difficilement attaquable; le second cas, au contraire, arrive lorsqu'on a traité la poudre fine du minéral par un acide fort. On regarde alors le résidu insoluble comme de la matière non attaquée, et on retranche son poids de celui du minéral employé. Ce résidu pèse tantôt plus, tantôt moins. Dans les analyses d'un même minéral par le même acide, il peut encore être plus ou moins considérable, suivant qu'on a employé une poudre plus ou moins fine. Si le silicate est très-facilement attaquable par l'acide chlorhydrique et que la silice fasse gelée, le résidu insoluble contenu dans celle-ci est plus abondant, si l'on a attaqué la poudre du minéral avec de l'acide très-concentré, et qu'on ne l'y ait pas agitée pendant longtemps, ce qui permet à la gelée de se former très-vite.

Pour retarder la naissance de la gelée, on doit remuer longtemps la poudre dans de l'acide un peu étendu et le laisser agir autant de temps que possible; on obtient ainsi une silice très-pure qui se dissout dans le carbonate de soude avec [illegible] résidu. L'opinion générale, que j'ai partagée [illegible], lorsqu'un silicate n'a pas été complétement [illegible] acide chlorhydrique, le résidu

insoluble ne diffère pas de la matière soumise à l'essai. Deux causes peuvent donc rendre la dissolution incomplète : ou bien c'est parce qu'une partie de la poudre était plus fine et une autre plus grossière, ou, l'agitation n'ayant pas été assez continue, la silice, en se séparant, a enveloppé quelques parties du minéral non attaqué et les a ainsi soustraites à l'influence de l'acide.

On n'a jamais cru que dans une attaque par les acides, et surtout par l'acide chlorhydrique, quelques-uns des éléments de la combinaison pussent se dissoudre de préférence à d'autres ; cependant, plusieurs recherches que j'ai entreprises sur les résidus insolubles dans le carbonate, ont modifié l'idée que je me faisais de leur composition. Sans doute, lorsqu'on emploie une poudre trop grossière, ces résidus peuvent être de la matière inattaquée ; mais, dans la plupart des cas, surtout lorsqu'on traite des zéolites, ils ne consistent presque qu'en silice formant avec une très-petite quantité de bases une combinaison très-acide. Une chose digne de remarque est la petite proportion de bases nécessaires pour former avec la silice une combinaison complétement insoluble par l'ébullition dans le carbonate de soude. Le résidu provenant des zéolites contient ordinairement 90 pour 100 de silice, quelquefois de 96 à 97, souvent un peu moins ; le reste consiste en alumine et en chaux. Cependant, de tous les silicates dont on traite la silice par le carbonate de soude, aucun ne donne de résidu aussi considérable que ceux qui contiennent de l'acide titanique : nous avons vu que le sphène, qui, à la vérité, est difficilement attaqué par les acides, est surtout remarquable sous ce rapport. Les résultats rapportés plus haut suffisent pour montrer combien ces résidus diffèrent dans leur composition, et quelles erreurs on commettrait si on les regardait comme de la matière inattaquée. Je vais le prouver encore mieux par des exemples tirés des analyses précédentes.

$2^{gr},335$ de sphène du Zillerthal, attaqués par l'acide

chlorhydrique, ont donné 1,192 de silice qui, traitée par le carbonate de soude, laisse un résidu insoluble de 0,711 ; si l'on prend ce résidu pour de la matière non attaquée, la composition du sphène sera :

Silice	29,62
Acide titanique	48,27
Chaux	22,39
	100,28

1gr,635 du même sphène ont donné, dans un autre essai, 0,636 de silice dont le résidu pesait 0,276 ; si cette quantité représentait de la matière non attaquée, le sphène serait composé de :

Silice	26,49
Acide titanique	48,12
Chaux	23,65
	98,26

La similitude de ces deux résultats montre que les deux résidus devaient avoir une même composition. Outre la silice, ils contenaient beaucoup plus de chaux que d'acide titanique.

1gr,022 de sphène traités par l'acide sulfurique, m'ont donné 0,338 de silice, laissant un résidu de 0,052 qui, regardé comme de la matière non attaquée, aurait conduit à la composition suivante :

Silice	29,42
Acide titanique	43,81
Oxyde de fer	1,19
Chaux	27,22
	101,64

Ce résidu consistait en silice avec un peu de chaux sans acide titanique.

1gr,019 de sphè[illegible] fondus avec du bisulfate de potasse, ont donné o[illegible] [illegible]e dont le résidu pesait 0,098. Sa composition [illegible] [illegible]te de celle du résidu provenant *du traitemen*[illegible] n'a offert que de la silice et de

l'acide titanique sans chaux. Toutefois, en le prenant pour de la matière non attaquée, on aurait pour la composition :

Silice..........................	28,88
Acide titanique..................	46,91
Chaux..........................	31,17
	106,96

Si, dans l'analyse d'un silicate, la quantité du résidu est très-petite, on ne commet pas une grande erreur en le considérant comme de la matière inattaquée; mais l'erreur est bien moindre encore, quand on le regarde comme de la silice pure.

Néanmoins, on pourrait se tromper gravement lorsqu'on analyse un minéral composé d'un élément attaquable et d'un autre qui résiste plus ou moins aux acides. Quand la poudre d'un pareil minéral a été traitée par un acide, le résidu insoluble se compose de l'élément non attaquable par l'acide, et de la silice de l'élément soluble. On a l'habitude de séparer cette dernière en cherchant à la dissoudre par l'ébullition du résidu avec du carbonate de soude; mais, dans cette opération même, il reste une quantité notable de silice combinée avec une très-petite portion des bases et insoluble dans le carbonate alcalin. Si ensuite on fond l'élément insoluble dans l'acide avec un carbonate alcalin, et qu'on sépare la silice par les procédés connus, on trouve, comme nous l'avons vu plus haut, que son poids dépasse de beaucoup celui qu'en contient réellement la partie inattaquable par les acides.

III. — Tschewkinite.

Ce minéral remarquable a été décrit par mon frère (*Annales de Poggendorff*, tome XLVIII, page 551), qui en a indiqué la composition. Parmi les minéraux amorphes, il y en a certainement peu qui offrent autant d'intérêt par leurs propriétés physiques et chimiques.

Mon frère a trouvé, pour la pesanteur spécifique de la *tschewkinite*, 4,508 à 4,549, en opérant sur des morceaux différents ; il est probable que ce minéral offre dans sa densité les mêmes variations que j'ai observées dans la gadolinite (*Annales de Poggendorff*, tome LIX, page 481). L'échantillon sur lequel j'ai opéré avait une pesanteur spécifique égale à 4,5296.

Chauffée dans un creuset de platine, la tschewkinite décrépite très-faiblement et offre une très-légère diminution de poids. 2^{gr},457 ont seulement perdu 0,002, ou 0,08 pour 100 ; mais dans cette opération, elle se gonfle d'une manière extraordinaire, comme mon frère l'a déjà fait remarquer, et elle offre une incandescence aussi forte que la gadolinite ; cependant cette propriété ne s'observe pas sur tous les échantillons, même lorsqu'ils offrent tous les autres caractères de ceux qui sont phosphorescents. La masse calcinée est extraordinairement poreuse. Les bulles d'air ne peuvent en être complétement chassées, ni par une longue ébullition dans l'eau, ni par un séjour prolongé dans le vide. La tschewkinite calcinée, mais non pulvérisée, après une longue ébullition dans l'eau et un séjour de plusieurs semaines sous la machine pneumatique, a offert, à diverses reprises, des pesanteurs spécifiques de 4,046, 4,055 et 4,295 ; la poudre de la matière calcinée pesait au contraire 4,615, nombre plus fort que celui qui appartient au minéral non calciné. Cette différence de pesanteur spécifique entre le minéral avant et après la calcination, est semblable à celle qu'on observe dans la gadolinite, pour des circonstances analogues ; et, du reste, elle existe dans la plupart des minéraux phosphorescents par calcination.

La tschewkinite calcinée à la lampe à l'alcool, étant portée au roug[illegible] fort dans un feu de charbon, prend une couleur j[illegible] poids augmente de 0,65 pour 100, sans qu'el[illegible]

L'augm[illegible] devient encore plus considéra-

ble par la suroxydation du protoxyde de fer contenu dans le minéral, quand on le soumet à une chaleur blanche; car cette opération amène un excédant de 0,25 pour 100, toujours sans fusion. Mais si la chaleur blanche est poussée aussi haut que possible, la fusion est complète. La masse fondue a un aspect cristallin à l'extérieur, mais sa cassure est conchoïdale et sa couleur complétement noire. Par la fusion, le poids absolu diminue un peu, tandis que la pesanteur spécifique augmente. La tschewkinite faiblement calcinée, qui perd 0,9 pour 100 par une plus forte calcination, diminue de 0,54 pour 100 par la fusion. La perte totale après fusion est donc de 1,44 pour 100. La pesanteur spécifique de la masse fondue est de 4,717, nombre encore plus fort que pour le minéral faiblement calciné et pulvérisé.

La tschewkinite en poudre fine non calcinée fait gelée avec l'acide chlorhydrique à l'aide d'une faible chaleur. Traitée par l'eau, la gelée abandonne de la silice qui laisse, avec une dissolution de carbonate de soude, un résidu assez notable. Dans la liqueur filtrée, l'ammoniaque donne un précipité qui contient de l'oxyde ferreux, de sorte que, dans la tschewkinite, aussi bien que dans la gadolinite à laquelle elle ressemble, le fer est à l'état de protoxyde.

Le protoxyde est transformé en oxyde, au moyen du chlore, en ayant soin de ne pas chauffer la liqueur, pour que l'acide titanique ne se change pas en l'une de ses modifications insolubles. Dans la liqueur séparée du précipité formé par l'ammoniaque, on trouva, par les procédés ordinaires, de la chaux, une petite quantité de magnésie, de protoxyde de manganèse, de soude et de potasse.

Le précipité formé par l'ammoniaque consiste principalement en acide titanique, en oxyde de fer, en oxyde de cérium, avec de petites quantités d'yttria, de magnésie et de protoxyde de manganèse. Il ne se dissout pas dans l'hydrate de potasse. Cependant, cela ne prouverait pas l'absence

d'une quantité peu considérable de glucine et d'alumine, comme je l'ai fait voir autrefois.

L'oxyde de cérium contient les oxydes des métaux découverts par M. Mosander, le lanthane et le didyme. La présence de l'oxyde du dernier de ces métaux n'a été constatée que par la couleur brune de l'oxyde obtenu et par la légère teinte améthyste rouge que cet oxyde a communiquée à l'acide sulfurique. Comme mes analyses de tschewkinite ont été faites avant la découverte du didyme, j'ai cherché à séparer l'oxyde de lanthane de l'oxyde de cérium, par la première méthode donnée par M. Mosander, en traitant le mélange calciné par de l'acide nitrique très-étendu ; mais les diverses analyses m'ont donné des résultats si divergents, qu'il est inutile de les rappeler ici.

La séparation de l'acide titanique d'avec l'oxyde de fer et l'oxyde de cérium a été faite de plusieurs manières dans les différentes analyses. Dans la plupart des cas, l'oxyde de cérium a été déposé du précipité dissous dans l'acide chlorhydrique, au moyen du sulfate de potasse, et l'oxyde obtenu par ce procédé a été lavé avec une dissolution de ce sel. L'acide titanique a été séparé de l'oxyde de fer, au moyen de l'acide tartrique.

Dans un des essais, je cherchai à séparer l'acide titanique des oxydes de fer et de cérium, au moyen du procédé de M. Berzélius; pour cela, je neutralisai par l'ammoniaque la solution chlorhydrique du précipité, j'ajoutai du sulfure d'ammonium et je traitai le tout par l'acide sulfureux. La séparation fut dans ce cas incomplète; mais elle est peut-être propre aux circonstances où l'on ne peut obtenir une très-grande exactitude. Du reste, si l'on cherche à séparer ainsi un mélange simple d'acide titanique et d'oxyde de fer, on obtient moins d'acide titanique et plus d'oxyde de fer qu'il ne le fau

En eff [illegible] l'exactitude de la méthode, j'ai *mélangé* [illegible] titanique et 1^{gr},138 d'oxyde de fer.

et après leur séparation, j'ai trouvé 1^{gr},009 d'acide titanique et 1^{gr},199 d'oxyde de fer.

Dans un autre essai, je cherchai à séparer l'acide titanique de l'oxyde de fer, en traitant le mélange par l'hydrogène; mais la séparation fut si incomplète, que la matière réduite se dissolvait en une liqueur violette dans l'acide chlorhydrique.

L'une des analyses fut très-inexacte, parce que j'avais fondu le précipité obtenu avec du bisulfate de potasse, et traité la masse fondue par l'eau. Je craignais que le double sel d'oxyde de cérium, restant non dissous, ne retînt beaucoup d'acide titanique; la suite de l'opération me montra que le contraire était arrivé : la liqueur trop acide avait dissous beaucoup du double sel avec de l'acide titanique et de l'oxyde de fer. J'obtins trop peu d'oxyde de cérium, lorsque je traitai le double sel par l'hydrate de potasse, et trop d'acide titanique, lorsque je le séparai de l'oxyde de fer par les sulfures d'ammonium et l'acide tartrique. La moyenne de six analyses dans lesquelles on n'a pas toujours dosé tous les éléments, a été

Silice	21,04	104,38
Chaux	3,50	
Magnésie	0,22	
Oxyde manganeux	0,83	
Potasse et soude	0,12	
Oxyde de cérium, de lanthane et de didyme	47,29	
Oxyde ferreux	11,21	
Acide titanique	20,17	

L'augmentation de poids de cette analyse provient de ce que l'oxyde de cérium est contenu dans le minéral à l'état de protoxyde.

La tschewkinite ne contient ni acide phosphorique, ni aucun autre acide que l'acide silicique.

J'ai dit plus haut que la silice traitée par une solution de carbonate de soude, laissait un résidu assez considérable. Il pesait, dans les six analyses, 3,53; 4,29; 4,25; 3,54; 2,09 et 4,06 pour 100.

Il n'a pas été déduit de la silice d'après les principes que j'ai exposés naguère.

Quoique la composition de la tschewkinite soit bien compliquée, cependant l'analyse précédente ne relate pas encore tous les éléments qu'elle contient. En effet, l'acide titanique obtenu, qui se comportait avec les réactifs au chalumeau comme de l'acide titanique pur, n'était rien moins que tel. En effet, en le mélangeant avec du charbon et le soumettant à un courant de chlore, j'obtins du chlorure de titane liquide et volatil; mais, en même temps, il se forma une petite quantité d'un chlorure fortement volatil qui se comportait comme du chlorure d'aluminium et de glucinium. En lavant le charbon restant avec de l'eau, celle-ci s'empara d'une très-petite quantité de chlorure d'yttrium. Ces analyses ne peuvent donc encore établir d'une manière certaine la composition de la tschewkinite; mais elles suffisent pour attirer l'attention des chimistes sur un minéral très-remarquable.

Jusqu'ici le manque de connaissances exactes sur les oxydes qui accompagnent l'oxyde de cérium, nous empêche de pouvoir donner aux analyses de la tschewkinite le degré de certitude que comportent d'autres minéraux.

IV. — Pérowskite.

Ce minéral a aussi été décrit par mon frère; ses essais lui ont montré qu'il ne contenait que de l'acide titanique et de la chaux avec une petite quantité de fer.

La couleur noire du minéral porterait à croire que le titane y est contenu, comme dans les fers titanés, à l'état d'oxyde et non à l'état d'acide : quelques essais préliminaires suffisent pour montrer que cela n'a pas lieu. En effet, la poussière fine du minéral est blanc-grisâtre; calcinée au de l'air, elle devient blanche avec une légère ge jaunâtre; cependant elle n'augmente pas en perd, au contraire, 0,14

à 0,23 pour 100; si on la fait chauffer dans un bain d'eau, son poids s'accroît d'abord très-légèrement; mais la calcination le fait diminuer.

La composition de la pérowskite est aussi simple que la tschewkinite est compliquée.

Les cristaux de pérowskite, quoique ayant toujours la même forme, n'offrent pas toujours la même couleur. Les premiers qui ont été décrits par mon frère étaient d'un noir de fer, opaques, d'un éclat métallique adamantin; plus tard il reçut quelques cristaux isolés qui offraient, dans la cassure, une couleur brun-rougeâtre foncé, et qui étaient translucides sur les bords. Les deux variétés ont été analysées dans mon laboratoire.

M. le docteur Jacobson a examiné la variété noir de fer; la poudre fine fut fondue avec du sulfate de potasse, la masse fondue dissoute dans l'eau, et le résidu insoluble traité de la même manière. Une longue ébullition dans une capsule de platine précipita complétement l'acide titanique de la dissolution, et on rechercha la chaux dans la liqueur filtrée. L'acide titanique obtenu contenait la totalité du fer existant dans le minéral, à l'état d'oxyde; leur séparation fut faite par la méthode connue, au moyen du sulfure d'ammonium et de l'acide tartrique, après les avoir fondus avec du bisulfate de potasse et avoir dissous la masse dans l'eau.

Le résultat de l'analyse fut :

		Oxygène.		Rapport.
Acide titanique	58,96	23,41		2
Chaux	39,20	11,52	11,99	1
Oxyde ferreux, avec une très-petite quantité d'oxyde manganeux	2,06	0,47		
Magnésie	Trace.			
	100,22			

M. Brooks, de Manchester, a analysé la variété de pérowskite d'une couleur brun rougeâtre foncé. La marche de l'opération a été entièrement semblable à la précédente;

on a obtenu :

		Oxygène.		Rapport.
Acide titanique..................	59,00	23,43		2
Chaux...........................	36,76	10,16	11,29	1
Oxyde ferreux, avec une très-petite quantité d'oxyde manganeux....	4,79	1,09		
Magnésie........................	0,11	0,04		
	100,66			

Dans les deux analyses, l'oxygène de la chaux, joint à celui de l'oxyde ferreux, est la moitié de celui de l'acide titanique. Comme dans le sphène, la quantité de chaux diminue quand celle du fer augmente, ce qui prouve que les deux bases se remplacent l'une l'autre.

Il est à remarquer que la variété la moins noire de pérowskite contient plus d'oxyde ferreux que la variété d'un noir foncé, ce qui prouve que l'oxyde ferreux n'est pas la cause de la couleur noire du minéral. Nous avons vu que cette couleur n'est pas due non plus à l'oxyde de titane.

Si l'on admet que la pérowskite n'est qu'un titanate de chaux, sa formule chimique est

$$\dot{C}a\ddot{T}i.$$

La chaux et l'acide titanique s'y trouvent dans le même rapport que dans le sphène, de sorte que si ce dernier minéral ne contenait pas de silice, sa composition serait celle de la pérowskite.

SUR LE FER TITANÉ.

(Extrait de deux Lettres de M. DE KOBELL à M. *H. Rose*.)

J'ai dernièrement lu votre travail sur le fer titané, et j'ai fait un essai qui vous intéressera peut-être sur la désoxydation tré [illegible] le de l'oxyde de fer par le sesquioxyde de titane.

Pour [illegible] ioxyde de titane dans une liqueur

chlorhydrique, j'ai dissous dans l'acide chlorhydrique l'acide titanique précipité par l'ammoniaque, et j'ai fait bouillir la liqueur avec de l'argent en poudre fine.

D'après de nouvelles expériences du professeur Fuchs, l'argent se comporte comme le cuivre avec l'acide titanique, et l'on a ainsi l'avantage d'obtenir dans la liqueur du sesquioxyde de titane sans mélange d'aucun autre métal. La liqueur, colorée en beau bleu, fut filtrée et bouillie avec une solution de chlorure ferrique, qui ne contenait pas de chlorure ferreux; même à froid, l'oxydation du sesquioxyde de titane, aux dépens de l'oxyde de fer, marche très-vite; la liqueur fut ensuite saturée avec du carbonate de chaux. Après la séparation du précipité qui s'était formé, l'ammoniaque donna dans la liqueur filtrée un précipité abondant d'oxyde ferreux possédant la couleur vert bleuâtre ordinaire. Pour m'assurer qu'il ne renfermait pas de sesquioxyde de titane, je saturai par la chaux carbonatée une dissolution de cet oxyde; j'obtins un précipité noir grisâtre qui, dissous à froid dans l'acide chlorhydrique, fut précipité par l'ammoniaque avec une couleur noir bleuâtre. Le carbonate de chaux précipite donc le sesquioxyde de titane, et la précipitation est complète, car dans la liqueur filtrée l'ammoniaque ne produit plus rien. Le précipité vert bleuâtre, dont il a été question plus haut, était donc de l'hydrate d'oxyde ferreux. Cet essai vient à l'appui de ce que vous avez dit en parlant du fer titané, savoir que, dans l'analyse d'une combinaison de sesquioxyde de titane et d'oxyde ferrique, lorsqu'on l'attaque, comme on le fait ordinairement, par l'acide chlorhydrique, surtout à l'aide de la chaleur, on doit toujours trouver de l'acide titanique et de l'oxyde ferreux, quoique ce titanate de protoxyde de fer n'existât pas dans la combinaison. La couleur noire du sesquioxyde de titane, convient mieux aussi à votre hypothèse qu'à une combinaison d'acide titanique. Au reste, cette réaction même fait toujours paraître extra-

naire l'existence d'un pareil sesquioxyde de titane avec l'oxyde ferrique; car une combinaison de cette nature a dû se former dans des circonstances toutes particulières, pour qu'elle ne se soit pas changée en un titane d'oxyde ferreux.

J'ajouterai une remarque à la notice que je vous ai envoyée sur le sesquioxyde de titane; c'est qu'une dissolution chlorhydrique de sesquioxyde de titane, bouillie avec de l'argent, retient, quand elle est concentrée, un peu de chlorure d'argent qui, lorsqu'on étend la liqueur d'eau, la rend opaline et peut être précipitée par de l'acide sulfhydrique. J'ai fait cette remarque imprévue en essayant une analyse qualitative de la greenovite dont la composition, donnée par Cacarrié, est sans doute fausse; au moins ai-je trouvé, outre l'acide titanique et l'oxyde de manganèse, de la silice et de la chaux. Le manganèse doit avoir été porté trop haut. Le minéral n'est pas infusible; mais il fond difficilement en une masse blanche analogue à de la porcelaine. J'ai reçu pendant ce temps votre travail sur les sphènes. Nous nous sommes occupés en même temps du même minéral, et j'ai trouvé aussi dans mes analyses que le meilleur moyen de séparer la silice de l'acide titanique était l'acide sulfurique concentré. Cependant je n'étais pas encore parfaitement sûr de mes résultats, et comme M. Fuchs avait trouvé à cette époque sa méthode par le cuivre, j'avais laissé ce travail au repos. Je n'ai pu trouver autant de chaux que vous en indiquez. Dans une bonne analyse du sphène de Greiner, j'ai obtenu 23,4 pour 100 de chaux; au contraire j'obtenais toujours un peu plus d'acide titanique qui retenait peut-être encore de la chaux. La méthode de Fuchs me semble très-propre à ces analyses, et l'emploi [illegible] est ici préférable à celui de l'argent, quant à ce [illegible] détermination de la silice.

POIDS ATOMIQUE DU ZINC;

PAR M. OXEL ERDMANN.

Quatre essais faits en oxydant dans un creuset de porcelaine et non de platine, du zinc parfaitement pur, ont donné pour le poids atomique du zinc : 406,249, 406,519, 406,649, 406,947 ; en moyenne 406,591, seulement 3,365 de plus que le nombre 403,226 trouvé par M. Gay-Lussac. La composition des corps suivants est alors :

			Anciens nombres.
Oxyde de zinc.....	Zinc	80,26	80,13
	Oxygène...........	19,74	19,87
Sulfure de zinc...	Zinc	66,91	66,72
	Soufre	33,09	33,28
Sulfate de zinc...	Oxyde zincique....	50,26	50,10
	Acide sulfurique...	49,74	49,90

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	À MIDI.	à MIDI.
1	760,20	+16,0		759,59	+17,8		758,74	+19,2		758,88	+16,6		+19,7	+14,0	Beau.	N. E. fort.
[illegible]	758,96	+16,1		758,50	+20,5		757,61	+22,1		757,34	+16,4		+22,2	+11,1	Beau	E. N. E.
[illegible]	[illegible] 04	+15,5		758,56	+18,4		757,98	+19,4		759,13	+13,6		+19,7	+10,2	Beau	E. N. E.
[illegible]	[illegible]39	+13,8		758,92	+16,5		758,16	+17,8		758,64	+12,6		+18,0	+10,0	Nuageux	E. N. E.
[illegible]	[illegible]57	+15,0		756,14	+17,2		755,52	+18,6		757,08	+13,0		+18,6	+ 8,7	Beau	E. N. E. fort.
[illegible]	[illegible],83	+14,0		757,35	+16,6		756,43	+19,8		757,62	+15,1		+20,0	+ 8,0	Beau	E. N. E.
[illegible]	[illegible],95	+14,3		757,32	+20,1		757,04	+21,6		757,11	+18,4		+21,9	+ 9,8	Beau	N. E.
[illegible]	[illegible],36	+18,1		758,56	+21,3		758,24	+23,0		759,00	+17,4		+23,0	+13,9	Nuageux	S.
[illegible]	759,20	+19,4		758,49	+23,3		757,42	+24,3		757,21	+18,7		+24,8	+12,8	Beau	E.
[illegible]	755,92	+21,6		756,36	+24,3		755,18	+25,0		755,51	+18,3		+25,7	+11,4	Beau	E. N. E.
[illegible]	754,18	+17,7		753,88	+21,6		753,12	+22,3		753,48	+18,4		+22,8	+14,8	Très-vaporeux.	E.
12	753,07	+18,2		753,11	+19,9		752,67	+22,3		753,76	+17,5		+22,6	+13,0	Nuageux	N. N. E.
13	754,30	+16,1		753,34	+17,9		752,09	+20,0		751,91	+15,6		+20,4	+10,3	Beau	N. E.
14	750,20	+16,8		749,07	+17,7		748,03	+17,0		747,49	+12,5		+18,4	+14,1	Couvert.	S. O.
15	744,15	+12,4		744,08	+15,9		744,19	+13,1		748,82	+11,4		+16,7	+11,0	Très-nuageux	S. S. O. fort.
16	754,47	+13,2		753,26	+13,6		751,17	+14,5		751,58	+17,4		+17,5	- 10,9	Pluie	S. O.
17	752,49	+18,0		751,48	+21,2		749,83	+22,3		749,53	+17,8		+22,9	+16,2	Couv., qq. éclaircies.	S. O.
18	748,20	+16,3		748,10	+15,9		748,54	+17,0		750,96	+14,1		+17,1	+15,6	Pluie	S. S. O.
19	755,81	+14,4		756,30	+15,6		756,64	+17,8		759,06	+12,6		+18,0	+ 9,8	Nuageux	O. S. O.
20	758,52	+14,8		757,57	+17,3		756,07	+18,0		754,16	+12,0		+19,0	+ 9,0	Nuageux	S. S. O.
21	750,62	+13,4		749,20	+18,2		748,51	+15,3		748,47	+14,6		+19,6	+ 9,7	Très-nuageux	S.
22	754,83	+15,2		755,28	+18,4		754,85	+18,3		755,23	+18,0		+19,3	+10,7	Nuageux	S. S. O.
23	755,93	+17,5		756,87	+15,2		756,86	+15,4		757,99	+12,4		+17,8	+10,9	Pluie continuelle	O.
24	761,29	+ 9,6		761,26	+12,1		760,71	+13,5		760,44	+ 9,2		+13,8	+ 8,9	Nuageux	N. E.
25	756,32	+ 8,5		754,50	+12,0		753,68	+13,7		752,01	+12,7		+15,0	+ 5,4	Couvert	E. S. E.
26	751,28	+13,3		752,40	+14,6		753,18	+14,7		757,05	+10,0		+15,2	+12,3	Couv., qq. éclaircies.	N. O.
27	759,78	+10,0		759,38	+15,4		758,93	+15,0		758,20	+13,0		+16,4	+ 7,0	Beau, quelq. nuages.	O.
28	757,10	+16,3		757,24	+16,3		756,30	+15,8		756,98	+12,7		+16,8	+13,8	Couvert	O. S. O.
29	758,80	+12,9		758,51	+14,2		757,33	+14,2		755,56	+10,8		+15,1	+10,4	Couvert	O. S. O.
30	751,68	+15,4		752,52	+15,3		751,88	+16,8		753,35	+14,7		+17,9	+10,3	Pluie continuelle	O.
1	758,34	+16,4		757,98	+19,6		757,23	+21,1		757,75	+16,0		+21,4	+11,0	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	752,54	+15,8		752,02	+17,7		751,24	+18,4		752,01	+14,9		+19,5	+12,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,625
3	755,76	+13,2		755,72	+15,2		755,22	+15,3		755,53	+12,8		+16,7	+ 9,9	... Moy. du 21 au 30	Terr. 6,540
	755,55	+15,1		755,24	+17,5		754,56	+18,3		755,09	+14,5		+19,2	+11,1	... Moyenne du mois...... + 15°,2	

RECHERCHES SUR LA DILATATION DES LIQUIDES;

PAR M. ISIDORE PIERRE.

La physique demande encore, pour les basses températures, un thermomètre vraiment comparable et d'un usage plus commode que le thermomètre à air.

Les thermomètres à alcool, même ceux qui sortent des mains des meilleurs artistes, présentent déjà, vers — 30 ou — 35 degrés, des discordances qui s'élèvent à plusieurs degrés.

On peut, jusqu'à un certain point, se rendre compte de ces discordances, par la difficulté de se procurer dans le commerce, ou de préparer soi-même un alcool de composition constante.

Il est évident que toute tentative ayant pour objet la recherche d'un liquide thermométrique propre à servir aux basses températures, devait être nécessairement précédée de recherches précises sur la marche de la dilatation des liquides dont la préparation à l'état de pureté et la conservation ne présentent pas de trop grandes difficultés.

Tel est, en partie, l'objet des recherches dont les résultats sont consignés dans le présent Mémoire.

Ces recherches offraient encore un certain intérêt d'actualité, parce qu'elles devaient permettre de discuter des travaux récents et nombreux de plusieurs savants sur la physico-chimie moléculaire, notamment ceux de MM. Kopp et Schroëder sur les volumes atomiques ou spécifiques.

Divers physiciens se sont occupés, à différentes époques, de travaux sur la dilatation des liquides; mais, si l'on excepte un très-petit nombre de ces travaux, presque tous laissent à désirer sous le rapport du nombre et du choix

des liquides, et surtout sous le rapport de la pureté de ces derniers.

Deluc, vers la fin du siècle dernier, a étudié la marche comparative de thermomètres construits avec différents liquides; mais il n'indique pas la manière dont il a vérifié la pureté de ces liquides, et malgré tous les soins qu'il a pu apporter à ses expériences, il est certain qu'à l'époque où il travaillait, on n'était pas encore parvenu à construire des thermomètres doués de la même précision que ceux que l'on peut construire aujourd'hui. Ses recherches, d'ailleurs, n'avaient pas pour objet spécial la mesure des dilatations.

Plus tard, Rumford, Dalton et quelques autres physiciens, parmi lesquels il faut citer d'une manière toute particulière M. Haëlstrom, ont étudié la dilatation de l'eau et de quelques dissolutions salines dans le but particulier d'en déterminer le maximum de densité.

Plus récemment encore, M. Despretz a fait un travail remarquable sur la dilatation de l'eau et sur la détermination du maximum de densité de l'eau distillée, de l'eau de mer et d'un grand nombre de dissolutions salines. Cet habile expérimentateur a le premier fait remarquer l'influence du déplacement du zéro sur les résultats que l'on obtient dans ce genre de recherches (*).

Si l'on excepte le travail de M. Despretz sur la dilatation de l'eau, la plupart des travaux que nous venons de rappeler avaient pour but principal la détermination du maximum de densité des liquides qui en font l'objet.

M. Gay-Lussac a publié, dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome II, une Note sur les dilatations comparatives de l'alcool, de l'éther, de l'eau et du sulfure de carbone; mais il exprimait lui-même, dans sa Note, le

---

(*) Nous parlo[illegible]cement qu'éprouve le zéro pendant la durée des expériences.

regret de n'avoir pas tenu compte de la dilatation du verre, et d'ailleurs ses observations ne s'étendent pas aux basses températures.

Il y a une dizaine d'années, M. Muncke a publié, sur la dilatation de l'eau, de l'alcool, de l'éther ordinaire, du sulfure de carbone et de quelques autres liquides, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'ammoniaque, l'huile de naphte et le pétrole, deux Mémoires très-étendus dans lesquels sont rapportées un nombre très-considérable d'expériences.

La faveur dont les expériences de M. Muncke ont joui jusqu'à ce jour, surtout en Allemagne, m'impose l'obligation de présenter quelques remarques sur sa manière d'opérer et sur les liquides dont il s'est servi, pour tâcher d'expliquer la différence qui existe entre ses résultats et ceux auxquels je suis parvenu dans ce Mémoire.

1°. M. Muncke opérait avec des thermomètres à boule dont le réservoir avait 25 millimètres de diamètre; nous pensons qu'il devait être très-difficile de maintenir un pareil réservoir suffisamment longtemps à la même température, ainsi que le bain dans lequel il était plongé, pour établir un parfait équilibre de température.

Il serait donc fort possible que les températures observées sur un pareil thermomètre ne fussent que des moyennes entre celles des différentes couches de la sphère liquide.

2°. M. Muncke n'indique pas s'il faisait l'observation des températures par maxima ou minima; mais, si l'on remarque que toutes les observations correspondent à des nombres exacts de degrés centésimaux sans fraction, on sera porté à croire qu'il n'en est pas ainsi.

3°. Les liquides dont l'étude nous est commune n'ont pas le même poids spécifique, et par suite, n'ont probablement pas la même composition.

Il est à regretter que M. Muncke n'ait pas indiqué com-

ment il a vérifié la pureté de ses liquides, et il serait pénible de reconnaître que le savant physicien a employé un temps considérable et précieux à étudier des liquides dans un état d'imparfaite pureté, comme cela est arrivé dans ses premières recherches sur l'alcool. Enfin, comme l'a remarqué avec raison M. Despretz dans son Mémoire sur la dilatation de l'eau (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX), M. Muncke ne paraît pas avoir tenu compte du déplacement du zéro de ses thermomètres.

Pour terminer l'historique des principaux travaux entrepris jusqu'à ce jour sur la dilatation des liquides, je dois ajouter que M. Regnault avait commencé sur ce sujet, il y a quelques années, une série de recherches à laquelle le temps ne lui a pas permis de donner suite, à cause de la longueur vraiment rebutante des calculs qu'on est obligé de faire pour obtenir les résultats définitifs.

Plusieurs méthodes se présentent pour étudier la dilatation des liquides à différentes températures.

1°. La méthode aréométrique d'Haëlstrom, qui consiste à peser, dans le liquide, à différentes températures, une boule de verre d'un volume connu; mais cette méthode, qui peut être excellente pour l'eau, ne peut être employée pour la plupart des autres liquides, parce qu'ils sont presque tous altérés par l'oxygène ou par l'humidité atmosphérique. D'autres sont trop volatils; enfin cette méthode exige l'emploi d'une quantité de liquide très-considérable.

2°. La méthode des flacons à densité à laquelle on peut substituer avec beaucoup d'avantages le petit appareil décrit par M. Regnault dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 338, année 1843.

Cet appareil, *Pl. III, fig.* 1, dont j'ai constamment fait usage p… la détermination des poids spécifiques des liquides q… de ce travail, présente de grands avantages … ordinaire à densité, et permet

d'atteindre une précision inconnue jusqu'à ce jour dans ce genre de déterminations. Celui dont je me suis servi consiste en un matras de 232cc,128 de capacité à 0 degré, auquel est soudé un tube d'un très-petit diamètre intérieur, surmonté lui-même d'un tube plus large servant d'entonnoir. Ce tube large est bouché à l'émeri (1), et le petit tube porte un trait de repère *mn*. On remplit de liquide le matras préalablement desséché, ainsi qu'une partie du tube entonnoir, on enveloppe le tout de glace pilée fondante, et l'on attend que le niveau du liquide devienne stationnaire.

Si, pendant le refroidissement, le niveau du liquide baisse très-vite, on en ajoute par portions successives, de manière à maintenir le niveau supérieur constamment au-dessus du trait *mn*. Lorsque le volume ne paraît plus changer, on enlève l'excès de liquide avec un petit tube de verre très-effilé; enfin, lorsque le niveau supérieur s'est maintenu en *mn* pendant au moins une demi-heure, on essuie avec soin le tube supérieur et le tube étroit jusqu'au trait, avec un petit morceau de papier joseph finement roulé, on ferme avec le bouchon, on retire le matras de la glace; et après l'avoir bien essuyé et bien séché extérieurement avec du papier joseph, on le pèse plein de liquide, après avoir attendu que sa température se soit mise en équilibre avec celle de l'air de la chambre où se trouve la balance; sans cette précaution, il se déposerait de l'humidité à la surface du matras (2).

Lorsque la quantité de liquide que j'avais à ma disposition n'était pas très-considérable, je me servais d'appareils beaucoup plus petits, *fig.* 2, dont la capacité variait de-

---

(1) Cette fermeture hermétique a pour objet d'empêcher l'évaporation du liquide pendant le transport et la pesée du matras, et d'interdire tout accès à l'humidité extérieure que le liquide pourrait absorber.

(2) Ce matras est le même qui a servi à M. Regnault pour déterminer le poids spécifique du mercure.

puis 8 jusqu'à 20 centimètres cubes; mais ce sont toujours les mêmes qui ont servi aux déterminations définitives.

La densité D du liquide a été calculée en se servant de la formule

$$D = \frac{P + V\delta}{V},$$

dans laquelle V représente le volume de l'appareil jusqu'au trait *mn* (volume déterminé préalablement avec soin par un jaugeage au mercure), P le poids apparent du liquide, et δ la densité de l'air contenu dans le ballon vide.

Les conditions de température et de pression ont généralement trop peu varié dans l'intervalle des pesées du ballon plein d'air sec et plein de liquide pour qu'il ait été nécessaire d'en tenir compte. On a également négligé la petite cause d'erreur résultant de ce que, dans la pesée du ballon plein de liquide, l'air compris entre le trait *mn* et le bouchon était saturé de la vapeur du liquide; cet espace n'était d'ailleurs qu'une minime fraction du volume V.

On peut ensuite porter l'appareil à différentes températures, en opérant avec les mêmes précautions, et la connaissance des densités permettra d'en déduire les volumes correspondants.

Cette méthode offrirait cependant de grandes difficultés pour les observations courantes, parce qu'il serait très-difficile de maintenir la température ambiante suffisamment longtemps constante pour que la température du liquide contenu dans l'appareil fût parfaitement uniforme. Cette méthode présente néanmoins de grands avantages pour les températures que l'on peut maintenir constantes aussi longtemps que l'on veut, comme la température de la glace fondante, celle bouillante, etc.

On peut si avec précision la densité des liquides à c atures fixes, et ces détermina-

tions sont comme autant de points de repère pouvant servir à contrôler les résultats obtenus par d'autres méthodes.

Une troisième méthode consiste à construire avec chaque liquide des thermomètres semblables aux thermomètres ordinaires, et à comparer la marche de ces divers thermomètres avec celle d'un thermomètre étalon vérifié avec le plus grand soin.

C'est la méthode qu'ont suivie MM. Gay-Lussac, Despretz et Muncke, et qu'avait adoptée aussi M. Regnault ; c'est celle à laquelle je me suis arrêté. C'est la méthode la plus directe et celle qui offre le moins de difficulté pratique pour faire les observations; mais aussi c'est la plus pénible lorsqu'il s'agit de calculer les résultats définitifs.

En employant cette méthode, je me proposais d'étudier aussi exactement que possible la marche de la dilatation d'un certain nombre de liquides, au moyen d'un très-grand nombre d'observations, afin de voir s'il ne serait pas possible de déterminer, dans la plupart des cas, à l'aide d'un très-petit nombre d'observations faites sur chaque liquide, les constantes d'une formule propre à représenter exactement la dilatation de ce liquide.

La possibilité d'une telle détermination devait simplifier considérablement la tâche que je m'étais imposée d'étudier la dilatation des liquides les mieux connus de la chimie.

J'espère présenter, dans un prochain Mémoire, les résultats de ce nouveau travail.

L'ensemble du travail que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui se divise naturellement en trois parties distinctes :

1°. La préparation des thermomètres;

2°. La description de l'appareil à l'aide duquel on portait les thermomètres aux différentes températures d'observation ;

3°. L'exposé et la discussion des résultats.

Construction des thermomètres, détermination des coefficients de dilatation apparente et absolue des enveloppes de verre, etc.

Les thermomètres ont tous été construits et vérifiés avec toutes les précautions que j'ai indiquées dans la Note insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 427, année 1842.

Les tiges de ces thermomètres ont été fabriquées à la cristallerie de Choisy-le-Roi; et M. Bontemps, dont les physiciens ont pu apprécier maintes fois l'obligeance, les avait fait tirer tous de la même fusion ; l'on avait fondu leurs extrémités immédiatement après leur fabrication (1).

Pour déterminer le coefficient de la dilatation du cristal qui formait l'enveloppe de chaque instrument, on construisait, avec chacun d'eux, un thermomètre à mercure ordinaire, que l'on portait successivement à la température

(1) Beaucoup de ces tiges étaient d'une cylindricité remarquable ; les laboratoires du Collége de France et de l'École normale, qui ont employé une partie de la même livraison, ont pu apprécier comme moi cette perfection dont je vais citer quelques exemples, extraits de mes notes de calibrage :

Tube N° 24.

NUMÉROS des intervalles.	LONGUEUR de la colonne de mercure.	NUMÉROS des intervalles.	LONGUEUR de la colonne de mercure.
1.	mm 18,000	11.	mm 18,075
2.	17,965	12.	18,015
3.	17,900	13.	18,115
4.	17,955	14.	18,140
5.	17,960	15.	18,150
6.	17,960	16.	18,245
7.	18,050	17.	18,405
8.	18,100	18.	18,405
9.	18,015	19.	18,345
10.	18,065		

de l'eau bouillante et à celle de la glace fondante, puis on pesait la quantité de mercure contenue dans l'instrument, et, connaissant celle qui occupait à o degré un nombre *m* de divisions, on obtenait ainsi le rapport de la capacité du réservoir à celle d'une division (1).

Tube N° 29.

NUMÉROS des intervalles.	LONGUEUR de la colonne de mercure.	NUMÉROS des intervalles.	LONGUEUR de la colonne de mercure.
	mm		mm
1.	22,640	12.	22,390
2.	22,700	13.	22,540
3.	22,790	14.	22,480
4.	22,760	15.	22,485
5.	22,790	16.	22,575
6.	22,765	17.	22,810
7.	22,700	18.	22,725
8.	22,540	19.	22,825
9.	22,490	20.	22,775
10.	22,465	21.	22,885
11.	22,440	22.	22,960

Tube *H*.

1.	27,160	8.	27,015
2.	27,125	9.	27,100
3.	27,240	10.	27,050
4.	27,140	11.	26,920
5.	27,175	12.	26,885
6.	27,040	13.	26,840
7.	27,010		

La plupart des autres tiges dont je me suis servi étaient presque aussi parfaites que les précédentes; je me croirais obligé de les citer, si l'on ne savait pas qu'il est possible de construire un excellent thermomètre avec une tige même imparfaitement cylindrique, pourvu que la vérification soit faite avec beaucoup de soin.

(1) Pour déterminer avec plus d'exactitude la quantité de mercure con-

En admettant que le coefficient de la dilatation absolue du mercure soit $\frac{1}{5550}$, comme l'ont établi Dulong et Petit, dans les circonstances dans lesquelles nous nous trouvons, le coefficient k cherché sera donné par la formule

$$V_0\left(1+\frac{y}{5550}\right)=V_y(1+ky),$$

dans laquelle V_0 représente le volume réel occupé par le mercure à 0 degré, V_y le volume apparent à la température y d'ébullition de l'eau (1); ce volume V_y était représenté par un certain nombre de divisions tracées sur la tige.

Le coefficient Δ de la dilatation apparente du mercure dans le verre qui formait chaque thermomètre a été calculé par la formule approximative

$$y\Delta=\frac{y}{5550}-yk \quad \text{ou} \quad \Delta=\frac{1}{5550}-k.$$

On a réuni, dans le tableau suivant, toutes ces déterminations :

---

tenue dans une division, on a suivi la méthode indiquée par M. Despretz dans son Mémoire sur la dilatation de l'eau ; cette méthode consiste à introduire plusieurs fois de suite du mercure dans la portion graduée de la tige, et à peser tout ce mercure d'une seule fois ; l'erreur de pesée n'affecte plus alors que d'une quantité insensible le nombre qui exprime la quantité de mercure contenue dans une seule division.

(1) On admettait que, pour une différence de $0^{m},0267$ de pression barométrique, la température d'ébullition de l'eau distillée varie de 1 degré.



DÉSIGNATION des thermomètres.	VALEUR DE k.	VALEUR MOYENNE de k.	VALEUR DE Δ.
N° 8.	0,000 026 064	"	"
"	0,000 025 986	0,000 026 025	0,000 154 155
B.	0,000 024 487	"	"
"	0,000 024 300	0,000 024 393	0,000 155 787
A.	0,000 022 538	"	"
"	0,000 022 399	0,000 022 468	0,000 157 712
N° 20.	0,000 021 315	"	"
"	0,000 021 252	"	"
"	0,000 021 200	0,000 021 256	0,000 158 924
N° 7.	0,000 022 181	"	"
"	0,000 022 302	0,000 022 241	0,000 156 939
N° 34.	0,000 019 096	"	"
"	0,000 018 956	0,000 019 026	0,000 161 154
N° 37.	0,000 021 286	0,000 021 286	0,000 158 894
N° 24.	0,000 021 338	"	"
"	0,000 021 262	0,000 021 300	0,000 158 880
N° 29.	0,000 020 023	0,000 020 023	0,000 160 157
H.	0,000 019 895	"	"
"	0,000 019 981	0,000 019 938	0,000 160 242
N° 31.	0,000 021 347	0,900 021 347	0,000 158 833
N° 21.	0,000 022 119	0,009 022 119	0,000 158 060
N° 15.	0,000 022 514	0,000 022 514	0,000 157 666 *
"	"	"	"

* On a pris aussi les coefficients de dilatation des appareils à densité (*voyez* page 334) :

	k
Appareil n° 1.......	0,000 026 214
n° 2.......	0,000 025 594
n° 4.......	0,000 026 649
n° 5.......	0,000 024 851

Ces appareils étaient formés d'un bout de gros tube de verre soudé à une tige presque capillaire. Les réservoirs ont été pris consécutivement sur le même tube ; il en est de même des tiges.

On a construit d'abord avec ces appareils des thermomètres à poids pour les jauger au mercure et pour en prendre la dilatation entre 0 et 100 degrés, et ce n'est qu'après cette détermination qu'on a soudé l'entonnoir supérieur.

Plusieurs de ces thermomètres avaient un avantage bien précieux pour ce genre de recherches, c'est que leur zéro ne variait que très-peu, même pendant de longs intervalles de temps, bien qu'ils fussent souvent portés à des températures de 50, 60 et même 80 degrés.

Le thermomètre n° 24, qui a constamment servi de thermomètre étalon à mercure, après avoir présenté, dans la position de son zéro, des variations dont les extrêmes forment une différence de 0°,21, est devenu ensuite remarquablement stationnaire, et, pendant vingt mois consécutifs, la position de son zéro n'a pas varié d'une quantité appréciable, bien que la température ait été portée une fois jusqu'à 115°,9 (1).

Les thermomètres n° 29 et H, qui jouissaient de la double propriété d'avoir des coefficients de dilatation sensiblement égaux, et leur zéro presque aussi invariable que le thermomètre n° 24, ont été employés presque exclusivement pour construire des thermomètres avec les divers liquides que nous avons étudiés dans le cours de ce travail.

Lorsque les séries d'observations se trouvaient dans des limites de températures peu étendues, on se contentait de vérifier la position du zéro à la fin et au commencement de chaque série; mais, si ces limites comprenaient un intervalle de plus de 20 degrés, et surtout lorsque la température était élevée, la position du zéro était vérifiée au commencement et à la fin de chaque journée d'observation, comprenant ordinairement quatre ou cinq observations.

L'inspection du tableau précédent nous fait comprendre toute l'importance d'une détermination spéciale du coefficient de dilatation pour l'enveloppe de cristal de chaque thermomètre, puisque ce coefficient peut varier d'un thermomètre à un autre dans le rapport de 19 à 26, c'est-à-dire

---

(1) J'ai fait souvent prendre le zéro par d'autres personnes qui n'en connaissaient pas la position primitive.

de plus du quart de sa valeur, comme dans les thermomètres nos 8 et 34, bien que le verre dont étaient formés ces thermomètres fût dans des conditions d'homogénéité que l'on n'avait pas encore cherché à obtenir jusqu'à présent.

On peut faire pour Δ la même remarque; le nombre $\frac{1}{6480} = 0,000154321$, donné par Dulong, diffère notablement de la plupart des valeurs de Δ consignées dans ce tableau.

Il est extrêmement probable que les bonnes qualités des thermomètres dont je me suis servi provenaient du soin avec lequel on avait fabriqué les tiges à la verrerie, et des précautions que l'on avait prises pour *souffler sur tige* les réservoirs de chacun d'eux.

M. Regnault a fait sur les siens les mêmes remarques sur le peu de variation dans la position du zéro.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL, MODE D'EXPÉRIMENTATION, ETC.

L'appareil dont je me suis servi pour porter mes thermomètres aux diverses températures d'observation, consistait principalement en un vase cylindrique AB de tôle galvanisée, *fig.* 3, de 25 centimètres de diamètre et de 26 centimètres de hauteur.

Sur son couvercle AC, muni d'un entonnoir E, était soudée une couronne *hh'* de même métal, dans laquelle on fixait, à l'aide de bandelettes de cuir gras, un manchon cylindrique de verre de 27 centimètres de hauteur sur 77 millimètres de diamètre.

Au centre du couvercle et de la couronne est une ouverture munie d'une petite douille descendante, dans laquelle on fixait verticalement, au moyen d'un bouchon de liége, le thermomètre étalon à mercure T et le thermomètre à liquide T'.

Ces deux thermomètres avaient leurs tiges et leurs réservoirs de dimensions respectives peu différentes, et leurs réservoirs étaient toujours maintenus à la même hauteur, de

manière à occuper simultanément les mêmes régions de la masse liquide destinée à les échauffer.

Deux autres thermomètres étaient complétement plongés dans l'eau du manchon de verre jusqu'au-dessus du point où pouvait s'élever dans la tige le liquide thermométrique qu'ils contenaient.

Le premier, *t*, thermomètre à mercure, avait un très-long réservoir cylindrique, dont le diamètre était peu différent de celui des tiges des deux longs thermomètres; *t'* était un autre thermomètre à long réservoir, contenant le même liquide que le thermomètre T'. Ces deux thermomètres étaient destinés, le premier *t* à donner la température de l'eau du manchon et des portions de tiges qui s'y trouvaient plongées; le second *t'*, fonctionnant comme thermomètre à liquide, permettait d'évaluer la correction à introduire au volume apparent du liquide du thermomètre T'.

Un double agitateur *aa'a"*, *bb'b"*, *cc'c"*, *dd'd"*, permettait d'agiter simultanément l'eau du grand vase et celle du manchon, de manière à établir une température uniforme dans chacune de ces deux colonnes liquides. La partie supérieure de cet agitateur est représentée en projection horizontale par la *fig.* 4. Malgré toutes ces précautions, il eût été difficile de maintenir sensiblement constante la température de l'eau du manchon, réchauffée au contact du couvercle AC, surtout lorsque la température du vase AB était un peu élevée.

Pour y parvenir, on faisait arriver d'un réservoir R un courant d'eau froide dont on réglait la vitesse au moyen d'un robinet *r*. Ce filet d'eau était conduit par un petit tube de plomb coudé *ll'l"*, jusqu'au fond du manchon. Un siphon *ss's"* à robinet soutirait constamment du manchon, par la partie supérieure, une quantité d'eau égale à celle que laissait a... le robinet *r*. La vitesse du courant d'eau nécessaire ... ir sensiblement constante pendant un quart ... minutes la température du

manchon, variait avec la température du vase inférieur.

Le vase AB était placé sur un grand fourneau, de telle manière que l'on pût régler convenablement le tirage de ce dernier, lorsqu'on voulait maintenir la température constante pour faire les observations.

On s'arrangeait, pour chaque observation, de manière à maintenir sensiblement constante, pendant quinze ou vingt minutes, la température du bain inférieur et celle du manchon, puis on attendait, en agitant toujours, l'instant du maximum ou du minimum de hauteur de la colonne thermométrique de chacun des instruments T et T'; on notait alors les températures que l'on observait avec une petite lunette horizontale. L'instant du maximum ou du minimum de T' différait à peine de celui de T. On notait alors de suite les indications des thermomètres t et t'.

Lorsque la température ambiante était supérieure à celle à laquelle on voulait faire une observation, on faisait arriver par l'entonnoir E un filet d'eau refroidie, et l'on faisait écouler par le robinet B une quantité d'eau égale, et lorsque la température était devenue stationnaire, on fermait le robinet B, et l'on cessait de faire arriver de l'eau froide en E, puis on continuait à agiter jusqu'à l'instant du minimum T et T'.

Le liquide était toujours agité sans discontinuité pendant une demi-heure au moins avant chaque observation.

Pour éviter un refroidissement ou un réchauffement trop rapide dans les observations faites à des températures très-différentes de celle de l'air ambiant, on enveloppait le vase AB avec des lisières de laine, formant une enveloppe d'environ 1 centimètre. Avec toutes ces précautions et un peu d'habitude, on est parvenu à maintenir stationnaires les indications thermométriques à 98 degrés pendant plus de dix minutes.

Pour les températures inférieures à 0 degré, on s'est servi d'un appareil plus petit et plus simple. Cet appareil consistait en un large bocal de verre cylindrique de 15 à

16 centimètres de diamètre sur 21 de hauteur, sur lequel on posait une planchette percée d'un grand trou pour recevoir un manchon de 6 centimètres de diamètre.

L'agitateur double consistait en deux petites planchettes circulaires percées de trous, et reliées ensemble par une autre planchette supérieure dans laquelle étaient implantées les tiges. L'agitateur inférieur était lesté par des lames de plomb qui l'empêchaient de remonter à la surface.

Comme presque toutes les observations correspondant aux basses températures ont été faites en plein air, à une température inférieure de plusieurs degrés à celle de la fusion de la glace, on remplissait le manchon d'eau alcoolisée, parce que l'eau s'y serait congelée.

L'abaissement de la température s'obtenait à l'aide d'un mélange de glace pilée ou de neige et de chlorure de calcium cristallisé, qu'on introduisait par la partie du grand bocal non recouverte par la planchette qui supportait le manchon supérieur; par des additions convenables de chlorure ou de neige on parvient à maintenir constantes, pendant au moins un quart d'heure, des températures de — 35 et même — 36 degrés, lorsque l'air ambiant est à 0 degré, ou à + 1 ou + 2 degrés.

Toutes les observations de T et T' ont été faites par minimum pour ces températures inférieures à zéro.

Calcul des observations.

Si nous appelons

X la température réelle du bain inférieur,

x la température observée sur le thermomètre T,

θ celle du manchon,

k' le coefficient de la dilatation apparente du mercure dans le cristal qui forme l'enveloppe du thermomètre T, la formule

$$X = x + nk'(X - \theta)$$

donnera la valeur de X.

n représente le nombre de degrés de la colonne thermométrique T plongée dans le manchon à la température θ.

Si nous désignons maintenant par V_0 le volume à o degré du liquide contenu dans les thermomètres T′ et t';

Par V'_0 le volume à o degré de la partie du thermomètre T′ plongé dans le vase AB;

Par V''_0 le volume à o degré de la partie de liquide de T′ plongée dans le manchon;

Par V_x le volume total du liquide à X degrés;

Par δ_x l'accroissement de l'unité de volume du liquide de o à X degrés;

Par δ_θ l'accroissement de l'unité de volume du même liquide de o à θ degrés;

Et enfin par k le coefficient de dilatation cubique de l'enveloppe de cristal du thermomètre T′, on aura

$$V_x = V_0 (1 + \delta_x);$$

$V'_0 (1 + kX)$ représentera le volume à X degrés du liquide plongé dans le bain inférieur;

$V''_0 (1 + k\theta)$ le volume à θ degrés du liquide plongé dans le manchon; ce volume, en passant à la température X, deviendrait

$$V''_0 \frac{(1 + k\theta)(1 + \delta_x)}{1 + \delta_\theta}.$$

On aura par conséquent

$$V_0(1 + \delta_x) = V'_0(1 + kX) + \frac{V''_0(1 + k\theta)(1 + \delta_x)}{1 + \delta_\theta};$$

d'où

$$1 + \delta_x = \frac{V'_0(1 + kX)(1 + \delta_\theta)}{V_0(1 + \delta_\theta) - V''_0(1 + k\theta)};$$

$1 + \delta_\theta$ était donné par le thermomètre t' dont tout le liquide était à la température θ.

Cette valeur de $1 + \delta_\theta$ était donnée par la formule

$$U_0(1 + \delta_\theta) = U'_n(1 + k''\theta);$$

U_0 était le volume du liquide à o degré, k'' le coefficient de dilatation de l'enveloppe de cristal du thermomètre t', et U'_0 le volume apparent occupé à θ degrés par le liquide.

Tous ces volumes V_0, V'_0, V''_0, U_0, U'_0 étaient déterminés par des jaugeages au mercure.

Si nous cherchons maintenant la limite des erreurs possibles dans des déterminations de ce genre, et si nous remarquons qu'il est peu probable que les erreurs de jaugeage s'élèvent à 0,0001, et que l'on peut hardiment poser la même limite supérieure pour l'erreur possible dans la détermination des facteurs $1+\delta_\theta$, $1+kX$ et $1+k\theta$, nous arrivons à cette conclusion, que l'erreur possible ne peut pas s'élever à 0,0001; et la comparaison des résultats obtenus dans des circonstances différentes, pour des températures à peu près les mêmes, nous montre que, dans cette hypothèse, nous avons dû exagérer considérablement la limite de l'erreur que l'on a pu commettre dans ces déterminations en fixant cette limite à 0,0001.

Pour trouver cette limite, désignons par ε, ε', ε'' les erreurs possibles dans la détermination de V_0, V'_0, V''_0, et par φ, φ', φ'' les erreurs possibles dans l'évaluation de $1+\delta_\theta$, $1+kX$ et $1+k\theta$.

Si nous admettons que toutes ces erreurs se combinent de manière à produire la plus grande erreur possible, cette erreur sera représentée par



$$\frac{(1+\varepsilon')(1+\varphi')(1+\varphi)V'_0(1+kX)(1+\delta_\theta)}{(1-\varepsilon)(1+\varphi)V_0(1+\delta_\theta)-(1+\varepsilon'')(1+\varphi'')V''_0(1+k\theta)}-\frac{V'_0(1+kX)(1+\delta_\theta)}{V_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)}$$

$$=\frac{(1+\varphi+\varphi'+\varepsilon')V'_0(1+kX)(1+\delta_\theta)[V_0(1+\delta_\theta-V''_0(1+k\theta)]-V'_0(1+kX)(1+\delta_\theta)[(1+\varphi-\varepsilon)V_0(1+\delta_\theta)-(1+\varepsilon+\varphi'')V''_0(1+k\theta)]}{[V_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)][(1+\varphi-\varepsilon)V_0(1+\delta_\theta)-(1+\varepsilon+\varphi'')V''_0(1+k\theta)]},$$

en négligeant les termes affectés du produit des erreurs tels que $\varepsilon\varepsilon'$, $\varphi\varepsilon$, etc.

Cette expression se réduit à

$$\frac{V_0(1+kX)(1+\delta_\theta)}{V'_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)}\cdot\frac{[V_0(1+\delta_\theta)(\varphi'+\varepsilon'-\varepsilon)-V''_0(1+k\theta)(\varphi+\varphi'+\varepsilon'-\varepsilon-\varphi'')]}{V_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)+V_0(1+\delta_\theta)(\varphi-\varepsilon)-V''_0(1+k\theta)(\varepsilon+\varphi'')}.$$

Si nous posons pour ε, ε', ε'', φ, φ', φ'', la limite 0,0001, l'expression précédente se réduit à

$$\frac{V'_0(1+kX)(1+\delta_\theta)}{V_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)}\cdot\frac{[V_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)]\,0{,}0001}{V_0(1+\delta_\theta)-V''_0(1+k\theta)(1+0{,}002)}.$$

Comme V''_0 n'est, en général, qu'une petite fraction de V_0, on peut considérer, dans les limites que nous nous sommes imposées, le dernier terme du dénominateur comme se confondant avec $V''(1 + k\theta)$, et dès lors le second facteur de l'expression précédente se réduit à 0,0001, ainsi que nous l'avions indiqué plus haut.

Exposé et discussion des résultats.

Les liquides que j'ai examinés sont au nombre de douze :

L'eau;
L'alcool;
L'esprit-de-bois;
Le sulfure de carbone;
L'éther hydrique (oxyde d'éthyle);
Le chlorure d'éthyle;
Le bromure d'éthyle;
L'iodure d'éthyle;
Le bromure de méthyle;
L'iodure de méthyle;
Le formiate d'oxyde d'éthyle (éther formique);
L'acétate d'oxyde de méthyle (éther acétique de l'esprit-de-bois).

J'ai préparé moi-même toutes ces substances, et j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de donner quelques détails sur leurs propriétés essentielles, sur la manière de les purifier, et sur les diverses méthodes que j'ai suivies pour déterminer leur composition.

Une des propriétés les plus importantes et les plus caractéristiques des corps simples ou composés, c'est leur poids spécifique; et c'est peut-être le caractère qui a été le moins bien défini jusqu'à présent, surtout dans les liquides.

Plusieurs circonstances permettent, jusqu'à un certain point, d'en trouver les raisons : la première, c'est que les

chimistes trouvent dans la constance de la température d'ébullition d'un liquide, un indice presque sûr de sa pureté, indice facile à obtenir et à vérifier ; la seconde, c'est qu'en ne prenant pas pour la détermination du poids spécifique une température facile à maintenir constante, cette détermination présente quelques difficultés. Enfin les divers chimistes qui se sont occupés de l'étude d'une même substance ne s'étant pas astreints à déterminer son poids spécifique dans les mêmes circonstances de température, la comparaison des résultats devenait d'autant plus difficile, que la loi de la dilatation de cette substance n'était presque jamais connue.

M. Regnault a beaucoup insisté sur la nécessité de déterminer ces poids spécifiques à la température constante de 0 degré, qu'il est toujours facile de reproduire à volonté, et qu'on peut maintenir aussi longtemps qu'on veut. Par là toute difficulté, toute incertitude disparaît, et le poids spécifique d'un liquide devient un caractère presque aussi déterminatif que la constance de sa température d'ébullition.

Toutes nos déterminations de poids spécifiques ont été faites à cette température, au moyen du petit appareil que M. Regnault a décrit (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 338), et dont j'ai rappelé la description au commencement de ce Mémoire (page 328).

I. — Eau.

L'eau destillée dont je me suis servi a été prise dans le second tiers du produit de la distillation d'environ 20 litres d'eau d'Arcueil. Elle ne contenait aucune trace de matière étrangère appréciable à l'aide des réactifs ordinaires, et ne laissait aucun résidu lorsqu'on l'évaporait soit seule, soit avec de l'ammoniaque, soit avec de l'acide chlorhydrique.

Il est extrêmement difficile de remplir un thermomètre d'eau parfaitement purgée d'air, et il m'a été impossible d'y parvenir en opérant comme pour un thermomètre à mercure.

Une disposition qui m'a toujours bien réussi est la suivante :

Après avoir rempli d'eau distillée le thermomètre dont l'ampoule supérieure A, *fig.* 5, était terminée par un tube étiré et recourbé A*mn*, on faisait plonger l'extrémité effilée dans une capsule pleine d'eau distillée maintenue en pleine ébullition.

On faisait alors bouillir simultanément l'eau du réservoir, celle de la tige et celle de l'ampoule supérieure, puis on laissait refroidir le réservoir et la tige en maintenant toujours en ébullition le liquide de la capsule; on répétait la même manœuvre jusqu'à ce qu'on ne vît plus apparaître la moindre trace de bulle d'air dans le réservoir ou dans l'ampoule pendant deux ou trois refroidissements successifs après ébullition.

Lorsque cette condition est remplie, on laisse refroidir le thermomètre, par la partie inférieure d'abord, et l'on maintient toujours la capsule en pleine ébullition jusqu'à ce que le thermomètre soit complétement refroidi ; ensuite on ferme la partie effilée jusqu'à ce qu'on veuille s'en servir comme thermomètre. Pour opérer cette fermeture, on introduit dans la capsule, au contact de la pointe effilée, une petite boulette de cire; en appuyant la pointe, celle-ci se ferme, et dès que l'eau s'est retirée, par le refroidissement, de quelques millimètres, on fond au chalumeau la partie effilée *mn*; de cette manière il reste un petit espace vide au-dessus de l'eau.

Lorsqu'or … servir, comme thermomètre, d'un tube
ainsi rempl … lace horizontalement dans la glace
fondante le … portion de tige dans laquelle on
veut conser … cette température; ensuite avec

une lampe à esprit-de-vin, on divise la colonne, et l'on chasse dans le réservoir A, également refroidi, le reste du liquide contenu dans la partie supérieure de la tige, puis on étire, et on ferme en *c* la tige préalablement effilée avant l'introduction de l'eau. De cette manière on évite complétement l'accès de l'air.

Les thermomètres construits avec les autres liquides sont infiniment plus faciles à construire.

Des essais préalables m'ayant démontré que les index de mercure se divisent presque toujours et laissent très-souvent passer du liquide, surtout lorsque la colonne éprouve des mouvements de descente et d'ascension un peu rapides, et que les observations sont interrompues, nous avons dû les rejeter, et opérer toujours à colonne libre.

Il sera facile de juger, en observant dans quel ordre ont été faites les observations, s'il existe une différence entre les résultats observés sur la colonne ascendante et ceux qui l'ont été sur la colonne descendante.

La première colonne de chaque tableau représente l'ordre dans lequel ont été faites les observations; la deuxième, la température du manchon; la troisième, la température du bain inférieur; la quatrième, le volume du liquide à la température X, en prenant pour unité le volume à o degré; la cinquième, le coefficient de dilatation, en admettant que le liquide se dilate uniformément depuis o degré jusqu'à X°.

Première série. — **Thermomètre B, deux jours consécutifs d'observations.**

NUMÉROS d'ordre des obser-vations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a, en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X.
"	0,00°	0,00°	1,000 000 000 00	"
5.	+ 9,99	+ 0,39	0,999 984 139 14	— 0,000 044 058
1.	9,54	0,80	0,999 955 129 13	— 0,000 056 088
2.	8,64	2,37	0,999 900 059 30	— 0,000 042 169
4.	8,64	3,36	0,999 883 812 58	— 0,000 034 580
6.	8,64	4,00	0,999 880 989 27	— 0,000 029 752
9.	9,09	4,67	0,999 884 794 71	— 0,000 024 669
3.	9,09	5,13	0,999 893 845 73	— 0,000 020 693
8.	9,09	6,63	0,999 934 289 06	— 0,000 009 911
7.	11,12	7,12	0,999 961 959 89	— 0,000 005 343
Deuxième série. — Thermomètre n° 29. Deux jours consécutifs d'observations.				
1.	+ 8,64	+ 3,06	0,999 887 463 59	— 0,000 036 835
2.	8,64	3,82	0,999 880 268 74	— 0,000 031 343
6.	9,09	4,83	0,999 887 974 91	— 0,000 023 193
5.	9,09	5,34	0,999 895 301 77	— 0,000 019 606
3.	11,12	6,84	0,999 949 944 09	— 0,000 007 318
10.	11,42	7,42	0,999 981 307 44	— 0,000 002 519
7.	11,43	8,24	1,000 023 254 35	+ 0,000 002 822
4.	11,43	8,45	1,000 035 772 72	+ 0,000 004 238
8.	12,96	10,07	1,000 144 326 73	+ 0,000 004 332
9.	10,89	10,49	1,000 176 021 88	+ 0,000 016 780
Troisième série. — Thermomètre B. Un jour d'observations.				
5.	+ 9,0[illegible]	+ 5,57	0,999 898 721 03	— 0,000 018 183
1.	[illegible]	[illegible]	0,999 986 686 04	— 0,000 001 754
4.	[illegible]	[illegible]	1,000 094 919 50	+ 0,000 010 109
2.	[illegible]	[illegible]	1,000 394 344 88	+ 0,000 031 699
3.	[illegible]	[illegible]	1,000 435 986 67	+ 0,000 034 168

Quatrième série. — Thermomètre n° 15. Deux jours consécutifs d'observations.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a, en admettant que la dilatation soit constante de 0° à X.
5.	+ 10°,24	+ 6°,44	0,999 931 651 75	— 0,000 010 613
1.	9,54	7,09	0,999 960 201 61	— 0,000 005 613
6.	11,41	7,72	0,999 989 874 16	— 0,000 001 313
7.	11,43	8,93	1,000 069 650 02	+ 0,000 007 799
2.	11,34	9,55	1,000 112 148 48	+ 0,000 011 743
4.	11,34	9,77	1,000 132 282 96	0,000 013 540
9.	12,95	9,92	1,000 131 804 58	0,000 013 287
8.	12,62	13,07	1,000 474 548 57	0,000 036 308
3.	12,33	13,79	1,000 568 289 63	0,000 041 210

Cinquième série. — Thermomètre B. Un seul jour d'observations.

3.	+ 9,08	+ 6,16	0,999 913 144 60	— 0,000 014 100
2.	11,44	7,85	0,999 996 744 21	— 0,000 000 415
4.	11,43	9,22	1,000 089 291 09	+ 0,000 009 684
5.	11,35	10,25	1,000 164 135 19	+ 0,000 016 001
1.	12,97	10,33	1,000 166 105 04	+ 0,000 016 080

Sixième série. — Thermomètre n° 29. Deux jours consécutifs d'observations.

8.	+ 9,10	+ 6,73	0,999 940 393 95	— 0,000 008 854
5.	11,35	7,36	0,999 977 380 02	— 0,000 003 073
6.	11,45	8,03	1,000 007 053 68	+ 0,000 000 878
7.	11,43	8,67	1,000 053 693 14	+ 0,000 006 193
4.	12,61	14,44	1,000 653 324 02	0,000 045 244
1.	12,79	14,75	1,000 696 254 74	0,000 047 204
2.	12,37	16,01	1,000 874 778 88	0,000 054 639
3.	12,64	18,09	1,001 239 281 90	0,000 068 506

Septième série. — **Thermomètre B.**

NUMÉROS d'ordre des obser-vations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE *a*.
	°	°		
17.	+ 14,04	+ 21,24	1,001 887 540 91	0,000 088 867
24.	16,61	22,98	1,002 248 142 86	0,000 097 830
1.	13,86	25,54	1,002 914 051 41	0,000 114 094
2.	14,76	27,97	1,003 549 533 41	0,000 126 905
3.	15,76	31,41	1,004 204 194 39	0,000 133 849
4.	16,88	33,25	1,004 775 389 37	0,000 143 621
23.	21,35	34,20	1,005 461 278 25	0,000 159 686
5.	17,02	35,34	1,005 496 166 84	0,000 155 523
21.	22,04	35,87	1,006 052 095 87	0,000 168 723
22.	22,04	35,97	1,006 120 272 72	0,000 172 929
6.	17,11	37,86	1,006 776 045 77	0,000 178 976
20.	21,68	39,02	1,007 209 420 55	0,000 184 762
10.	22,94	39,99	1,007 489 929 61	0,000 187 291
7.	18,56	41,63	1,008 248 723 59	0,000 198 144
11.	23,53	41,69	1,008 288 602 37	0,000 198 815
19.	20,67	43,75	1,009 069 945 93	0,000 207 313
8.	19,46	43,88	1,009 145 831 76	0,000 208 431
9.	20,09	46,22	1,010 155 582 46	0,000 219 722
18.	18,73	46,27	1,010 157 259 11	0,000 219 521
12.	24,43	46,95	1,010 465 064 71	0,000 222 706
13.	25,65	51,10	1,012 313 011 99	0,000 240 959
16.	29,14	52,52	1,013 000 512 56	0,000 247 534
14.	26,16	54,15	1,013 782 150 17	0,000 254 518
15.	27,86	57,29	1,015 315 841 21	0,000 267 339

Huitième série. — Therm. n° 29. Trois jours d'observations ; intervalle de deux jours entre le second et le troisième.

1.	+ 23,75	+ 54,69	1,014 322 692 19	0,000 261 889
2.	25,46	60,10	1,017 186 744 77	0,000 285 969
12.	23,28	64,05	1,019 433 406 14	0,000 303 410
11.	27,69	67,57	1,021 420 202 22	0,000 317 008
3.	23,37	71,54	1,023 905 867 63	0,000 334 161
4.	28,79	71,70	1,023 973 257 64	0,000 334 355
5.	27,86	76,77	1,027 327 719 60	0,000 355 089
10.	25,85	76,96	1,027 214 380 41	0,000 354 493
6.	34,69	81,44	1,030 281 383 88	0,000 371 824
7.	34,82	85,12	1,032 804 344 58	0,000 385 389
9	37,58	89,78	1,036 151 914 91	0,000 402 672
8.	41,34	97,72	1,042 033 181 35	0,000 430 139

Neuvième série. — Thermomètre B, au-dessous de o degré. Deux jours d'observations.

NUMÉROS d'ordre des obser-vations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
1.	+ 10°,22	— 0°,39	1,000 038 449 57	0,000 098 563
6.	10,24	— 0,89	1,000 088 868 63	0,000 099 848
5.	9,80	— 2,36	1,000 232 243 45	0,000 098 408
7.	10,06	— 2,40	1,000 236 677 65	0,000 098 615
4.	10,17	— 2,80	1,000 277 490 36	0,000 099 103
8.	10,20	— 3,83	1,000 400 222 37	0,000 104 496
3.	9,97	— 5,38	1,000 642 602 14	0,000 119 443
9.	9,77	— 7,44	1,001 058 663 32	0,000 142 293
2.	9,95	— 9,59	1,001 688 223 99	0,000 165 612
10.	9,99	— 11,25	1,002 109 701 81	0,000 187 529
11.	9,85	— 13,14	1,002 800 786 53	0,000 213 616

Le réservoir du thermomètre B s'est brisé entre 14°,25 et 14°,30, par suite de la congélation de l'eau qu'il renfermait, peu après l'observation 11; le volume augmentait toujours.

Une formule de la forme

$$1 + \Delta x = 1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$$

ne représente pas avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de l'eau dans toute l'échelle de température comprise de — 13°,14 à + 100 degrés, et jusqu'à présent je n'ai pu trouver de formule simple capable de remplir cet objet.

II. — Alcool.

Pour obtenir de l'alcool anhydre, on a opéré de la manière suivante :

On a éteint de la chaux vive avec la moindre quantité

d'eau possible, puis on a calciné ensuite fortement cette chaux délitée.

On en a rempli à moitié plusieurs flacons de 1 litre à 1 $\frac{1}{2}$ litre, et l'on a versé par-dessus de l'alcool à 36 degrés, par petites portions successives, de manière à éviter une trop grande élévation de température, et par suite, une perte notable d'alcool.

Le mélange a été agité plusieurs fois par jour, pendant trois jours, pour mettre la chaux en suspension dans le liquide et multiplier ainsi les points de contact des deux substances; le quatrième jour, on a distillé au bain-marie et recueilli le produit dans des flacons bien secs et contenant de la chaux préparée, comme il a été dit précédemment.

On a agité et laissé digérer comme la première fois, et distillé de nouveau au bain-marie; la perte éprouvée dans cette seconde opération a été beaucoup moins considérable que dans la première.

On a fait subir à ce produit un traitement analogue au précédent, en remplaçant la chaux par un mélange de parties égales de potasse à la chaux et de carbonate de potasse bien sec dans la proportion de 500 à 550 grammes de mélange par litre d'alcool rectifié sur la chaux.

On a décanté le quatrième jour, dans un flacon bien sec, la couche supérieure qu'on a ensuite soumise à la distillation dans un bain-marie salé. On a trouvé, pour la densité de cet alcool à 0 degré, le nombre 0,81969.

Une nouvelle rectification sur un mélange de 1 gramme de potasse et de 2 grammes de carbonate dans les mêmes proportions de 500 grammes de mélange par litre d'alcool, a donné un produit dont la densité était 0,81511.

Par une troisième rectification, la densité est descendue à 0,81508.

Enfin, ... ne a donné un produit d'une densité égale à o ... 'ant à 78°,3 sous la pression de

$0^m,758$ et parfaitement neutre; il avait contracté une très-légère odeur empyreumatique. Mis sur la peau, il y détermine une tache blanche, sans doute par dessiccation.

Composition.

Dans une analyse par l'oxyde de cuivre, $0^{gr},405$ de cet alcool ont donné :

$0^{gr},201$ d'acide carbonique, d'où 51,85 pour 100 de carbone; 0,489 d'eau, d'où 13,33 pour 100 d'hydrogène.

Si nous comparons ces résultats avec ceux de la formule

$$C^4H^6O^2,$$

nous trouvons :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	51,85	52,18
Hydrogène	13,33	13,04
Oxygène	34,82	34,78

On en a rempli les thermomètres qui devaient servir aux expériences, et le reste a été enfermé dans des flacons à l'émeri bien bouchés, dont le bouchon a été recouvert d'une peau goudronnée après avoir été ficelée autour du col des flacons.

M. Muncke dit que l'alcool dont il s'est servi dans son second Mémoire perdit de sa fluidité naturelle à une température d'environ — 28 degrés; celui dont je me suis servi n'avait rien perdu de sa fluidité à — 33 degrés.

Première série. — Thermomètre n° 7.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
5.	+ 5°,66	+ 6°,98	1,007 562 610 07	0,001 083 468
1.	7,42	7,04	1,007 659 230 55	0,001 087 959
2.	8,66	16,93	1,018 322 331 91	0,001 082 241
6.	8,15	22,86	1,024 495 109 86	0,001 071 527
3.	11,36	28,00	1,030 747 176 05	0,001 098 113
4.	14,99	39,93	1,044 793 770 25	0,001 121 807
Deuxième série. — Thermomètre n° 29.				
1.	+ 11,23	+ 33,46	1,037 136 219 67	0,001 109 869
4.	15,88	47,52	1,053 563 180 91	0,001 127 171
2.	17,13	50,33	1,056 763 605 71	0,001 127 828
3.	23,32	56,26	1,064 160 063 63	0,001 140 421
5.	21,66	60,41	1,069 887 229 66	0,001 156 881
6.	19,01	73,70	1,087 804 848 62	0,001 191 382
7.	22,81	76,73	1,091 675 834 90	0,001 194 785
Troisième série. — Thermomètre H, au-dessous de 0 degré.				
5.	+ 6,51	— 4,54	0,995 242 407 80	0,001 047 928
1.	+ 5,97	— 9,66	0,990 051 825 83	0,001 029 832
4.	+ 5,62	— 15,44	0,984 226 253 07	0,001 021 616
2.	+ 4,36	— 27,02	0,972 847 686 42	0,001 004 897
3.	+ 5,15	— 32 22	0,967 958 612 80	0,000 994 456

La marche de la dilatation de ce liquide est très-bien représentée p[illegible]mule

$$1 + \Delta_x \ldots 106\,063\,x + 0{,}000\,001\,750\,990\,620\,x^2$$
$$\ldots 45\,183\,x^3,$$

dont les constantes ont été déterminées à l'aide des observations 3 et 4 (première série), 5 et 7 (deuxième série), 3 et 4 (troisième série).

M. Muncke, dans le premier des deux Mémoires déjà cités, avait conclu de la formule par laquelle il représentait la marche de la dilatation de l'alcool, que ce liquide devait avoir un maximum de densité vers $-56^{\circ},6$ (1); dans son second Mémoire, il avait fixé ce point à $-89^{\circ},5$ (2).

La formule à laquelle nous avons été conduit semble indiquer, au contraire, que l'alcool n'a pas de maximum de densité, puisque l'équation

$$0,001\,048\,630\,106\,063 + 0,000\,001\,750\,930\,620\,x + 0,000\,000\,001\,345\,183\,x^2 = 0,$$

qui servirait à déterminer la température de ce maximum de densité, a ses deux racines imaginaires.

III.— Esprit-de-bois (*monohydrate d'oxyde de méthyle*).

Pour l'obtenir pur, on a laissé digérer pendant plusieurs jours, sur du chlorure de calcium desséché réduit en poudre, de l'esprit-de-bois décoloré du commerce; on agitait plusieurs fois par jour. On a distillé le mélange au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus sensiblement de matières volatiles, et l'on a eu soin de n'élever que le moins possible la température au-dessus de 80 degrés centigrades. Le résidu, mêlé avec un volume d'eau égale à celui de l'eau employée, a été distillé de nouveau au bain-marie, et a donné pour produit de l'esprit-de-bois qui rendait l'eau légèrement opaline. On a répété sur ce produit la même série d'opérations, puis on a rectifié le nouveau produit sur

---

(1) La formule par laquelle M. Muncke représentait la dilatation de l'alcool dans son premier Mémoire est la suivante :

$$\Delta_v = 0,000\,989\,666\,0787\,x + 0,000\,003\,034\,892,828\,x^2 - 0,000\,000\,039\,5924\,x^3 + 0,000\,000\,000\,363\,64\,x^4.$$

(2) Voici la formule dont M. Muncke s'est servi dans son second Mémoire :

$$\Delta_v = 0,001\,015\,114\,8848\,x + 0,000\,003\,088\,408\,29\,x^2 - 0,000\,000\,019\,245\,8568\,x^3.$$

de la chaux vive en poudre, en prenant toutes les précautions indiquées dans la purification de l'alcool.

La densité à o degré de ce nouveau produit, qui ne troublait pas l'eau, a été trouvée égale à 0,82314.

En rectifiant une seconde fois au bain-marie sur la chaux entre 70 et 80 degrés, et fractionnant le produit de la distillation, on a trouvé :

Pour la densité à o degré du premier produit......	0,82076
Pour celle du dernier.........................	0,82092.

On avait eu la précaution d'arrêter la distillation lorsque celle-ci ne donnait plus que 25 à 30 gouttes de liquide par minute.

Enfin, une troisième et dernière rectification sur la chaux, faite avec les mêmes précautions, a donné un liquide ayant pour densité 0,82074, bouillant à 66°,3 sous la pression de $0^{m},759$, et parfaitement neutre aux papiers réactifs.

Il est assez difficile d'obtenir exactement sa température d'ébullition, parce qu'il se fait souvent des soubresauts difficiles à éviter, même en mettant des fragments de verre secs dans la cornue; ces soubresauts sont accompagnés de variations brusques de température qui s'élèvent quelquefois à plus de 1 degré.

Composition.

I. $0^{gr},7795$ de matière ont donné 1,1015 d'acide carbonique, d'où 38,53 pour 100 de carbone ; 0,483 d'eau, d'où 12,44 pour 100 d'hydrogène.

II. $0^{gr},415$ de matière ont donné, dans une autre analyse, 0,577 d'acide carbonique, d'où 37,92 pour 100 de carbone ; 0,483 d'eau, d'où 12,93 pour 100 d'hydrogène.

On a trouvé en résumé, pour ce liquide :

	I.	II.	Calculé d'après la formule $C^2H^4O^2$.
Carbone....................	38,53	37,93	37,45
Hydrogène..................	12,44	12,93	12,50
Oxygène....................	49,03	49,15	50,05

Première série. — Thermomètre H, au-dessous de 0 degré.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE *a*.
1.	— 1°,26	— 5°,28	0,993 823 086 14	0,001 169 870
2.	— 4,10	— 16,67	0,981 144 834 55	0,001 131 084
3.	— 4,36	— 22,21	0,974 506 142 21	0,001 147 855
4.	— 4,56	— 27,49	0,968 587 939 22	0,001 142 672
6.	— 5,06	— 31,40	0,964 048 601 15	0,001 144 949
5.	— 4,30	— 37,99	0,957 008 724 51	0,001 141 647

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE *a*.
1.	+ 15,78	+ 11,35	1,013 799 285 56	0,001 215 796
2.	15,41	11,69	1,014 225 731 28	0,001 216 915
3.	16,54	18,00	1,022 015 158 05	0,001 223 064
4.	17,11	18,88	1,023 146 307 34	0,001 225 969
5.	17,95	23,61	1,029 079 748 93	0,001 231 670
6.	18,35	25,48	1,031 477 163 00	0,001 235 367
17.	16,30	25,90	1,031 945 812 05	0,001 233 429
7.	19,76	29,94	1,037 235 152 90	0,001 243 659
14.	18,53	34,09	1,042 748 124 25	0,001 253 978
18.	18,61	35,62	1,044 734 624 67	0,001 255 885
8.	20,15	36,11	1,045 188 385 31	0,001 251 409
10.	18,37	36,22	1,045 357 404 13	0,001 252 275
13.	20,35	39,40	1,049 645 227 02	0,001 260 031
11.	17,38	39,57	1,049 905 865 76	0,001 261 205
9	19,05	39,64	1,050 054 351 80	0,001 262 723
15.	19,25	41,96	1,053 358 329 33	0,001 271 648
19.	16,17	44,90	1,057 049 682 69	0,001 270 594
12.	21,93	45,09	1,057 303 051 98	0,001 270 859
16.	16,64	49,83	1,064 420 927 09	0,001 292 814
20.	22,45	49,88	1,064 125 859 72	0,001 285 603
26	19,83	52,04	1,067 511 973 57	0,001 297 309
21.	21,90	57,03	1,074 761 755 64	0,001 310 920
22.	24,27	59,76	1,078 830 928 72	0,001 319 125
23.	26,91	63,17	1,084 000 120 37	0,001 329 747
24.	21,73	64,52	1,086 323 586 16	0,001 337 935
25.	29,55	67,47	1,090 638 207 57	0,001 343 385
27.	27,29	67,90	1,091 245 680 16	0,001 343 824
28.	31,43	69,38	1,093 531 841 30	0,001 348 109

La marche de la dilatation de ce liquide est assez bien représentée par la formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0,001\,185\,569\,707\,407\,x + 0,000\,001\,564\,932\,615\,x^2$$
$$+ 0,000\,000\,009\,111\,344\,x^3,$$

déduite des observations 1, 3 et 5 (première série), et 1, 7, 12, 19, 24 et 28 (deuxième série).

L'expérience montre que ce liquide n'a pas de maximum de densité entre $+69°,38$ et $-37°,99$; la formule précédente semble indiquer qu'il n'en existe pas non plus au-dessous de cette dernière température, puisque l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_x)}{dx} = 0,$$

dont les racines doivent donner la température de ce maximum, a ses deux racines imaginaires.

IV. — Sulfure de carbone.

On a distillé plusieurs fois de suite, sur du chlorure de calcium et dans une cornue bien sèche, le sulfure de carbone préparé par les procédés ordinaires. Le produit était reçu chaque fois dans des récipients desséchés avec le plus grand soin.

Après la seconde distillation, la densité du sulfure de carbone était 1,29314 à 0 degré; après une troisième distillation, cette densité était 1,29310, c'est-à-dire exactement la même; on l'a considéré alors comme suffisamment pur, et l'on n'a pas jugé nécessaire d'en faire l'analyse.

Il bouillait à 47°,9 sous la pression de $755^{mm},8$. Conservé pendant plus de deux ans dans des tubes bien secs fermés à la lampe, il a conservé toute sa limpidité primitive.

Il entre en ébullition régulière à 35°,5, sous la pression de 755^{mm},8; un abaissement de température de —31°,93 ne paraît pas diminuer sa fluidité.

Première série. — Thermomètre H.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE α.
1.	+ 9°,78	— 5°,54	0,991 646 972 68	0,001 507 766
2.	9,09	— 7,36	0,988 915 995 09	0,001 505 979
8.	8,64	— 10,11	0,984 782 721 89	0,001 505 171
3.	8,56	— 11,51	0,982 826 682 82	0,001 492 035
5.	8,83	— 12,19	0,981 807 887 68	0,001 492 380
6.	9,60	— 13,25	0,980 364 588 71	0,001 481 918
4.	8,46	— 14,60	0,978 523 067 14	0,001 471 023
7.	8,40	— 15,36	0,977 419 339 85	0,001 470 095

Deuxième série. — Thermomètre n° 21.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE α.
1.	+ 8,66	+ 7,71	1,011 639 316 75	0,001 509 639
2.	9,00	10,26	1,015 508 265 96	0,001 513 002
4.	9,34	13,04	1,019 751 233 67	0,001 514 665
3.	9,32	15,09	1,023 302 163 35	0,001 544 212
9.	10,13	18,98	1,029 410 282 38	0,001 549 541
5.	10,64	20,64	1,031 825 074 27	0,001 541 912
6.	10,09	23,36	1,036 566 450 00	0,001 565 345
8.	11,70	26,16	1,041 266 769 66	0,001 577 476
7.	12,78	28,83	1,045 817 348 07	0,001 589 225
14.	16,75	31,86	1,050 891 036 90	0,001 597 333
10.	13,68	31,99	1,051 238 318 35	0,001 601 698
11.	14,63	34,07	1,054 898 691 41	0,001 611 350
12.	15,40	35,85	1,058 120 119 13	0,001 621 203
13.	16,25	38,14	1,062 157 491 71	0,001 629 718

La dilatation de ce liquide peut être représentée avec assez d'exactitude par la formule

$$1+\Delta_x = 1 + 0{,}001\,513\,244\,795\,061\,9\,x + 0{,}000\,002\,359\,182\,881\,x^2 + 0{,}000\,000\,040\,051\,24\,x^3,$$

déduite des observations 1, 7 et 8 (première série), 1, 2, 3, 11, 13 et 14 (deuxième série).

L'expérience directe ne donne pas de maximum de densité entre $+38^\circ{,}14$ et $-15^\circ{,}36$, et la formule semble indiquer qu'il n'en existe pas à une température plus basse, puisque l'équation

$$\frac{d(1+\Delta_x)}{dx} = 0$$

a ses racines imaginaires.

M. Muncke, dans son Mémoire, est arrivé à la formule

$$\Delta_v = 0{,}001\,502\,684\,47\,x + 0{,}000\,002\,255\,214\,x^2 - 0{,}000\,000\,157\,83\,x^3 + 0{,}000\,000\,004\,1466\,x^4;$$

d'où il a déduit $x = -36$ degrés pour la température du maximum de densité de l'éther.

VI. — Chlorure d'éthyle (*éther chlorhydrique de l'alcool*).

Pour le préparer, on a distillé à une température modérée, dans une cornue tubulée munie d'un entonnoir de sûreté, un mélange de volumes égaux d'alcool à 40 degrés de l'aréomètre et d'acide chlorhydrique concentré. A la cornue était adapté un tube qui amenait le produit de la distillation dans un flacon à trois tubulures à moitié rempli d'eau distillée; la majeure partie de l'eau, de l'alcool et de l'acide entraînés dans l'opération avec l'éther qui distille, vient se condenser dans ce flacon, et si l'on maintient ce dernier à 25 ou 30 degrés dans un bain-marie, l'éther produit ne fait qu'y passer et va se rendre, à l'aide d'un tube recourbé, dans un condenseur en U placé dans un mélange réfrigérant à -20 ou -25 degrés. A la partie inférieure de [illegible] en U est soudé un tube plus petit qui permet au

liquide condensé de s'écouler dans un flacon ou dans une fiole adaptée à ce tube au moyen d'un bouchon de liége, et plongée elle-même dans un mélange réfrigérant.

Je me suis servi presque exclusivement d'un condenseur de ce genre dans la préparation des liquides dont je me suis servi pour les recherches qui font l'objet de ce Mémoire. Je le désignerai, par la suite, sous le nom de *tube condenseur en* Y.

Lorsqu'il ne reste plus dans la cornue qu'environ le tiers du volume primitif du mélange, on peut considérer l'opération comme terminée.

Cette opération doit être conduite avec lenteur, et l'on est guidé par le dégagement des bulles qui passent dans le flacon laveur.

De 700 grammes d'acide et d'un pareil volume d'alcool on peut retirer environ 100 grammes d'éther rectifié.

Le produit ainsi obtenu a été mis en digestion sur du chlorure de calcium et distillé au bain-marie à 20 degrés environ, et pour éviter les pertes de produit inévitables dans le transvasement, on avait préalablement introduit dans la fiole-récipient le chlorure de calcium desséché, sur lequel l'éther devait être rectifié pour la première fois.

On l'a rectifié de la même manière une seconde fois, avec les mêmes précautions, et en fractionnant les produits on a trouvé :

Pour la densité du premier produit à 0 degré...............	0,92165
Pour celle du second..	0,92090

Une troisième rectification a donné :

Pour le premier produit..................................	0,92160
Pour le second...	0,92116

Le liquide ainsi obtenu a une odeur éthérée très-forte, brûlante, très-légèrement alliacée, incolore, dégageant des vapeurs extrêmement denses; il coule sur le verre sans le

mouiller, bout à 11 degrés sous la pression de $0^m,758$, est incolore et conserve sa limpidité et sa fluidité à $-31^\circ,63$. Il est parfaitement neutre aux papiers réactifs; mis sur la peau, il s'y vaporise instantanément avec un sifflement très-fort.

Lorsque les bouchons des appareils qui en contiennent ou dans lesquels on le reçoit perdent un peu et qu'ils sont légèrement humides et froids, il se produit à leur surface une espèce de neige blanche cristalline, exhalant l'odeur du chlorure d'éthyle ; si l'on essuie cette neige avec le doigt, elle se dissipe en très-peu de temps. Est-ce un hydrate, est-ce un mélange ?

Le liquide a été enfermé, immédiatement après sa préparation, dans des tubes fermés à la lampe.

Première série. — Thermomètre H, au-dessus de o degré.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
1.	+ 8°,25	— 4°,17	0,993 739 561 85	0,001 501 304
7.	7,76	— 9,16	0,986 439 647 62	0,001 481 388
2.	6,35	— 16,06	0,976 259 717 57	0,001 478 224
3.	3,41	— 21,71	0,968 158 705 68	0,001 466 665
6.	5,12	— 23,02	0,966 242 770 07	0,001 466 430
4.	+ 0,93	— 26,23	0,961 935 779 39	0,001 401 171
5.	— 0,05	— 31,63	0,954 529 724 30	0,001 435 355
Deuxième série. — Thermomètre n° 29.				
1.	+ 7,47	+ 5,46	1,008 683 634 95	0,001 590 409
2.	7,47	6,53	1,010 452 325 88	0,001 600 662
7.	8,33	10,23	1,016 387 406 31	0,001 601 897
3.	9,31	14,51	1,023 261 661 97	0,001 601 837
6.	10,69	20,16	1,032 925 187 58	0,001 633 193
4.	10,69	21,90	1,035 876 277 69	0,001 638 196
5.	10,69	26,41	1,043 855 550 58	0,001 660 566

La formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0,001\,574\,578\,423\,4\,x + 0,000\,002\,813\,658\,1\,x^2 + 0,000\,000\,015\,698\,7\,x^3,$$

déduite des deux observations extrêmes et de l'observation 1 (deuxième série), c'est-à-dire de trois observations seulement, représente assez bien la marche de la dilatation.

L'observation directe n'indique pas de maximum de densité entre + 26°,41 et — 31°,63, et comme l'équation

$$\frac{d(1+\Delta_x)}{dx} = 0$$

a ses deux racines imaginaires, nous pouvons en conclure qu'il est extrêmement probable qu'il n'en existe pas non plus à une température plus basse.

VII.—Bromure d'éthyle (*éther bromhydrique de l'alcool*).

Pour le préparer on a dissous 15 parties de brome dans 80 parties d'alcool à 42 degrés de l'aréomètre, en opérant à l'abri du contact des rayons solaires; ayant soin de ne verser le brome que par petites portions successives et attendant à chaque fois que le mélange fût bien effectué.

Le mélange étant fait dans une cornue tubulée munie d'une allonge qui la faisait communiquer avec le tube en Y condenseur refroidi, on a introduit dans la cornue, par la tubulure, 2 parties de phosphore par petits fragments successifs bien secs.

A froid, il se produit une réaction à peine sensible; mais si l'on chauffe peu à peu et très-lentement, la réaction devient plus vive, et pourrait même être tumultueuse, si la température n'était pas ménagée; cependant, lorsqu'on n'élève la température que très-peu et très-lentement, l'opération marche très-régulièrement et ne présente pas la moindre difficulté.

On a traité par l'eau froide le liquide obtenu par la distillation; il s'en est séparé un liquide oléagineux qui s'est rassemblé au fond de la fiole; ce liquide n'était autre chose que du bromure d'éthyle. Ce liquide, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, a été ensuite décanté à l'aide d'un entonnoir, et mis en digestion sur du chlorure de calcium desséché.

Le lendemain, on l'a rectifié deux fois de suite sur du chlorure de calcium desséché, et en fractionnant les produits de la dernière rectification, leur densité a fourni les résultats suivants

Premier produit, densité à o degré........................ 1,47309
Deuxième produit, densité à o degré.................... 1,47350

Moyenne........ 1,47329

Le bromure d'éthyle est un liquide très-volatil, incolore, parfaitement limpide, et conservant sa fluidité et sa limpidité à une température de —31°,87; son odeur est vive, éthérée, suffocante, à peine alliacée. Il bout à 40°,7 sous la pression $0^{mm},757$; la température peut s'élever quelquefois jusqu'au-dessus de 50 degrés sans que le liquide entre en ébullition; puis tout à coup, au moment où l'ébullition commence, la température s'abaisse brusquement à 40°,7 pour y persister jusqu'à la fin de la distillation. Ne serait-ce pas un phénomène de caléfaction ?

Le bromure d'éthyle est plus stable que l'iodure, puisqu'il reste incolore dans les mêmes circonstances dans lesquelles ce dernier se colore en jaune. Il brûle avec une flamme verdâtre, en dégageant du brome, et se décompose à une température voisine du rouge sombre, comme il est facile de s'en assurer en chauffant sur du charbon le col d'une petite cornue contenant quelques gouttes de bromure d'éthyle, et chauffant la panse lorsque le col est sur le point d'atteindre le rouge sombre; aussi, lorsqu'on veut fermer à la lampe des tubes de verre contenant ce liquide, il est nécessaire de chauffer préalablement avec du charbon la partie qu'on veut chauffer avec le dard de la flamme, pour en expulser les traces de liquide adhérent; sans cette précaution, le brome provenant de la décomposition de cette petite quantité d'éther tomberait en partie dans le tube et pourrait en colorer le contenu.

Composition (1).

I. $1^{gr},3555$ de matière ont donné 0,9872 de brome, soit 72,83 pour 100.
II. $1^{gr},4455$ de la même substance ont donné 1,177 d'acide carbonique, 0,606 d'eau.

(1) L'analyse des éthers bromhydrique et iodhydrique de l'alcool et de

a ses deux racines imaginaires, no…
qu'il est extrêmement n…
plus à une tempé…

VII.—Brom…

Pour le…
parties…
l'abri…
ser le…
à ch…

d…

			$C^2H^4.Br.$
Carbone			22,03
Hydrogène			4,59
Brome		72,83	73,38
			100,00

… parties : le dosage du brome ou de l'iode, et le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Pour doser le brome ou l'iode, je me suis servi d'un tube en verre vert de 40 à 45 centimètres de longueur, ouvert par un bout et fermé par l'autre ; on introduit un peu de chaux récemment calcinée et parfaitement exempte de chlorures, puis l'éther dans une petite ampoule de verre, et l'on achève de remplir avec de la chaux. On adapte à l'extrémité ouverte un tube à boule témoin contenant une dissolution faible de potasse ; on conduit l'analyse comme une analyse organique ordinaire, et l'on s'assure, à la fin de l'opération, que le tube à potasse n'a pas absorbé d'acide bromhydrique ou iodhydrique : cela n'arrive presque jamais, si l'opération est bien conduite. La chaux provenant du marbre blanc saccharoïde donne une chaux grenue très-propre à ce genre d'analyses.

On traite par l'eau toute la chaux contenue dans le tube ; le bromure ou l'iodure se dissout, on lave, on filtre, et après avoir acidulé la liqueur, on précipite par une dissolution titrée de nitrate d'argent acide. Par le poids de liqueur employée, on détermine la quantité correspondante de brome.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène se fait dans un tube à analyse organique d'environ 1 mètre de longueur; seulement, outre l'oxyde de cuivre, on mettait dans la région occupée par la matière à analyser, une colonne de 8 à 10 centimètres de planures de cuivre, grillées et réduites par l'hydrogène ; on en mettait encore 20 à 25 centimètres à l'extrémité ouverte du tube.

Enfin, après chaque analyse, on s'assurait que le tube à potasse n'avait pas absorbé d'acide iodhydrique ou bromhydrique ; cela n'est arrivé qu'une seule fois, et l'on a rejeté l'analyse qui, d'ailleurs, avait été conduite trop rapidement.

Dans tout le cours de ce travail, on a admis pour les équivalents du carbone, de l'hydrogène, de l'argent, du brome et de l'iode, les nombres suivants :

$$C = 75,\quad Br = 999,5,\quad Ag = 1350,0,$$
$$H = 12,5,\quad I = 1585,6.$$



Première série. — Thermomètre H.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
1.	+ 5°,18	− 7°,35	0,990 222 278 73	0,001 330 302
6.	5,04	− 11,29	0,985 089 585 30	0,001 320 763
5.	4,67	− 17,30	0,977 564 941 41	0,001 296 824
2.	7,13	− 22,95	0,970 427 298 33	0,001 288 571
3.	6,57	− 24,18	0,968 921 146 05	0,001 285 312
4.	5,86	− 31,87	0,959 666 980 39	0,001 265 548

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
1.	+ 6,42	+ 5,59	1,007 483 883 86	0,001 338 793
2.	6,62	9,86	1,013 360 306 81	0,001 355 000
3.	7,58	15,19	1,020 718 979 20	0,001 363 988
4.	9,68	23,27	1,032 407 005 66	0,001 392 652
6.	11,57	27,87	1,039 201 323 10	0,001 406 579
9.	15,64	38,08	1,054 537 105 34	0,001 432 172
7.	11,19	40,35	1,058 394 738 88	0,001 447 205
5.	16,78	45,07	1,066 062 405 38	0,001 465 770
10.	14,72	47,34	1,068 395 939 96	0,001 444 780
8.	19,03	52,48	1,078 058 664 68	0,001 487 398
11.	18,81	53,66	1,079 997 542 61	0,001 490 748

On peut représenter avec assez d'exactitude la dilatation du bromure d'éthyle par la formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0{,}001\,337\,627\,678\,064\,x + 0{,}000\,001\,501\,348\,513\,x^2 + 0{,}000\,000\,016\,900\,026\,x^3,$$

déduite des observations 1, 4, 5 (première série), et 1, 3, 4, 5, 8 et 11 (deuxième série). Par l'observation directe, on ne trouve pas de maximum de densité entre + 53°,66 et — 31°,87 ; l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_x)}{dx} = 0$$

ayant ses deux racines imaginaires, nous devons penser qu'il n'existe pas de maximum de densité au-dessous de — 31°,87.

VIII. — Iodure d'éthyle (*éther iodhydrique de l'alcool*).

Pour l'obtenir, on a introduit dans une cornue tubulée 40 parties d'iode, 100 parties d'alcool à 42 degrés de l'aréomètre, et ensuite, par petites portions successives, dans l'espace d'un quart d'heure, 3 parties de phosphore.

On a distillé ensuite lentement, à la plus basse température possible, en faisant communiquer la cornue avec le condenseur précédemment décrit.

Lorsque les quatre cinquièmes environ du liquide eurent passé à la distillation, on arrêta l'opération et on laissa refroidir le résidu, puis on ajouta 32 parties de nouvel alcool et l'on continua l'opération jusqu'à ce qu'on fût parvenu à peu près au même point de concentration du résidu.

Les deux produits de la distillation, réunis, étaient parfaitement incolores, et le résidu avait une teinte à peine jaunâtre.

En traitant par l'eau froide le liquide passé à la distillation, l'iodure d'éthyle se sépare sous forme de gouttelettes oléagineuses qui vont se rassembler au fond du vase; on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide en agitant à chaque fois, puis on décante l'éther à l'aide d'un entonnoir.

Après l'avoir fait digérer pendant vingt-quatre heures sur du chlorure de calcium desséché, on l'a distillé au bain-marie, puis rectifié deux fois de suite sur du chlorure de calcium desséché, en ne dépassant pas la température de 80 degrés dans le bain-marie.

En fractionnant les produits de la dernière rectification et prenant la densité à 0 degré de chacun d'eux, on a trouvé :

Pour la densité du premier produit............ 1,97504
Pour celle du dernier........................ 1,97588

Moyenne....... 1,97546

L'iodure d'éthyle est un liquide incolore qui ne perd rien de sa limpidité ni de sa fluidité à — 33°,16 ; son odeur éthérée, un peu alliacée, rappelle, en outre, sensiblement celle du sulfure de carbone. Il entre en ébullition à 70 degrés sous la pression de $751^{mm},7$; il ne mouille pas le verre et ne tache pas la peau; il est parfaitement neutre aux papiers réactifs.

Il se colore en jaune plus ou moins foncé au contact de l'air, même dans des tubes fermés au chalumeau, si ces tubes ne sont pas remplis complétement.

Composition.

I. $2^{gr},5385$ ont donné { 1,490 d'acide carbonique ; 0,777 d'eau.

II. $3^{gr},786$ ont donné { 2,1905 d'acide carbonique ; 1,131 d'eau.

III. $1^{gr},2785$ ont donné 1,0342 d'iode.

IV. $1^{gr},509$ ont donné 1,2235 d'iode.

On déduit de là, pour la composition de la substance :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé d'après la formule C^4H^5I.
Carbone............	16,00	15,78	"	"	15,49
Hydrogène..........	3,40	3,32	"	"	3,21
Iode...............	"	"	80,89	81,08	81,39

Première série. — **Thermomètre H.**

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
11.	— 6°,05	— 6°,58	0,992 602 269 82	0,001 124 275
1.	— 3,46	— 8,53	0,990 444 472 84	0,001 120 226
2.	— 4,73	— 11,86	0,986 743 666 15	0,001 117 735
10.	— 6,05	— 12,38	0,986 179 625 22	0,001 116 347
9.	— 6,12	— 15,42	0,982 945 565 02	0,001 105 995
8.	— 5,92	— 18,31	0,979 759 663 32	0,001 105 425
3.	— 6,12	— 18,54	0,979 507 969 73	0,001 105 287
4.	— 6,12	— 22,62	0,975 240 666 76	0,001 094 577
5.	— 6,44	— 27,85	0,969 768 709 49	0,001 085 504
6.	— 6,73	— 33,16	0,964 167 459 48	0,001 080 595
7.	— 7,01	— 34,81	0,962 587 817 28	0,001 074 754
Deuxième série. — Thermomètre n° 29.				
1.	+ 6,90	+ 11,96	1,013 601 265 62	0,001 137 230
2.	11,11	24,54	1,028 732 164 76	0,001 170 829
5.	10,33	27,42	1,032 249 243 52	0,001 176 121
3.	12,42	30,88	1,036 555 925 42	0,001 183 806
6.	13,33	35,29	1,042 094 450 38	0,001 192 815
7.	16,05	41,94	1,050 825 683 69	0,001 211 866
4.	14,99	42,37	1,051 372 501 35	0,001 212 473
8.	15,46	53 99	1,066 751 639 34	0,001 236 370
9.	22,15	57,71	1,071 489 539 18	0,001 238 772
12.	23,02	58,99	1,073 474 125 74	0,001 245 535
10.	26,53	66,69	1,084 217 396 03	0,001 262 819
11.	17,67	71,86	1,090 841 112 93	0,001 264 140

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de l'éther iodhydrique de l'alcool par la

formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0,001\,142\,251\,234\,512\,x + 0,000\,001\,963\,811\,34\,x^2 + 0,000\,000\,006\,206\,415\,x^3,$$

déduite des observations 4, 7, 11 (première série), et 1, 2, 3, 9, 10, 11 (deuxième série). Ce liquide n'a pas de maximum de densité entre $+71°,86$ et $-34°,81$, et comme l'équation

$$\frac{d(1+\Delta_x)}{dx} = 0$$

a ses racines imaginaires, il est à croire qu'il n'existe pas davantage de maximum de densité au-dessous de $-34°,81$.

IX. — Bromure de méthyle (*éther bromhydrique de l'esprit-de-bois*).

Pour le préparer, il faut dissoudre avec précaution par petites parties, à une température inférieure à 5 ou 6 degrés, et à l'abri du contact des rayons solaires, 50 parties de brome dans 200 parties d'esprit-de-bois incolore du commerce, et, après avoir introduit le mélange dans une cornue tubulée, on ajoute, toujours à froid, à 5 ou 6 degrés tout au plus, 7 parties de phosphore par petits morceaux successifs desséchés. On élève la température extrêmement lentement au moyen d'un bain-marie; à 7 ou 8 degrés, la réaction commence et la température s'élève assez pour fondre le phosphore.

On laisse refroidir et on accélère le refroidissement en renouvelant l'eau du bain-marie, puis on décante et l'on introduit dans une nouvelle cornue tubulée le liquide paille clair qui résulte de la réaction, et les quelques gouttes de liquide qui ont distillé pendant la réaction, et que l'on a reçues dans un matras tubulé refroidi, adapté au col de la cornue.

On fait communiquer avec le condenseur la cornue contenant le liquide obtenu dans la réaction précédente, et l'on distille avec beaucoup de précaution ; pour peu que la tem-

pérature s'élève un peu trop, il se produit de violents soubresauts.

On traite *par l'eau à* o *degré* le produit de la distillation dans lequel se trouvent du bromure de méthyle, de l'esprit-de-bois et de l'acide bromhydrique; le bromure de méthyle se dépose au fond du vase en gouttelettes oléagineuses qui se réunissent bientôt; on décante la presque totalité de l'eau et on lave avec de l'eau à peine alcalisée, pour enlever les dernières traces d'acide; enfin, on décante cette eau et on lave de nouveau à l'eau distillée, *toujours à* o *degré*, puis on sépare le bromure à l'aide d'un entonnoir et on le met digérer sur du chlorure de calcium desséché dans une petite fiole préalablement refroidie à o degré, qu'on laisse dans la glace.

Le lendemain on distille au bain-marie à 20 ou 25 degrés, on reçoit le produit dans une fiole contenant du chlorure de calcium desséché en morceaux, et l'on distille de nouveau au bain-marie, en ayant soin cette fois de ne pas dépasser 20 ou 22 degrés. Le bromure d'éthyle est ordinairement pur après cette rectification.

Si, dans cette préparation, on employait un plus grand excès d'esprit-de-bois, on n'obtiendrait que très-peu ou point d'éther, parce que ce dernier étant très-soluble dans l'esprit-de-bois, la quantité d'eau qu'il faudrait employer pour effectuer la séparation se trouverait assez considérable pour dissoudre la presque totalité ou même la totalité de l'éther.

D'un autre côté, si l'on employait une beaucoup plus grande proportion de brome, et surtout si l'on faisait le mélange trop rapidement, la liqueur s'échaufferait trop et le dégagement instantané d'une grande quantité d'acide bromhydrique pourrait projeter hors du vase une partie du mélange.

Le bromure de méthyle est beaucoup plus dense que l'eau; il bout à environ 13 degrés, sous la pression de

$0^{m},759$. Cette dernière circonstance explique pourquoi il est indispensable d'employer, pour le laver, de l'eau préalablement refroidie.

Les soubresauts continuellement intermittents qui accompagnent son ébullition, ne m'ont pas permis de déterminer avec plus de précision la température à laquelle a lieu cette ébullition.

Son odeur est éthérée, pénétrante et un peu alliacée; il est incolore, parfaitement limpide, et un abaissement de température de — 35°,5 ne lui fait rien perdre de sa transparence ou de sa fluidité. Dans des tubes fermés, n'en contenant qu'à peine un vingtième de leur capacité, ce liquide ne colore pas comme l'iodure.

Lorsque, après l'avoir chauffé à une température un peu supérieure à celle de son ébullition dans un tube fermé, on donne subitement issue à sa vapeur, la température du liquide restant peut s'abaisser de plusieurs degrés au-dessous de la température de la glace fondante.

En fractionnant les produits de la dernière distillation de ce liquide, on a trouvé, pour la densité à o degré :

Premier produit	1,66448
Deuxième produit	1,66438
Moyenne	1,66443

Composition.

I. $0^{gr},380$ ont donné { 0,185 d'acide carbonique; soit 13,27 pour 100 de carbone; 0,124 d'eau; soit 3,63 pour 100 d'hydrogène;

II. $2^{gr},017$ ont donné { 0,945 d'acide carbonique; soit 12,78 pour 100 de carbone; 0,590 d'eau; soit 3,25 pour 100 d'hydrogène.

III. $1^{gr},799$ de matière ont donné, par la dissolution titrée de nitrate acide d'argent, 1,5068 de brome; soit 83,76 pour 100.

IV. $2^{gr},0015$ ont donné 1,6816 de brome; soit 84,02 pour 100.

Comparant ces résultats avec ceux de la formule

$C^{2}H^{3}Br$,

nous trouvons :

	I.	II (1).	III.	IV.	Calculé d'après la formule.
Carbone............	13,27	12,78	"	"	12,64
Hydrogène.........	3,63	3,25	"	"	3,16
Brome.............	"	"	83,76	84,02	84,20

Première série. — Thermomètre H.

Numéros d'ordre des observations.	θ.	X.	Volume rapporté à $V_0 = 1$.	Valeur de a.
1.	+ 4°,22	− 26°,69	0,961 591 993 20	0,001 439 041
2.	+ 3,78	− 28,69	0,958 974 901 61	0,001 429 944
4.	+ 2,92	− 29,33	0,958 146 239 82	0,001 426 995
3.	+ 3,59	− 34,64	0,951 215 866 70	0,001 408 318
Deuxième série. — Thermomètre n° 29.				
1.	+ 7,34	+ 7,75	1,011 058 843 43	0,001 426 300
2.	8,58	15,83	1,023 793 683 46	0,001 503 075
3.	9,82	20,97	1,032 237 034 85	0,001 537 293
4.	12,32	27,76	1,043 754 299 65	0,001 576 164

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0{,}001\,415\,206\,168\,177\,x + 0{,}000\,003\,315\,281\,301\,x^2 + 0{,}000\,000\,113\,809\,010\,x^3,$$

dont les coefficients ont été calculés au moyen des observations 1 et 3 (première série), 1, 2, 3 et 4 (deuxième série). L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_x)}{dx} = 0,$$

(1) La secon[illegible]ffre plus de garanties d'exactitude que la première, non par[illegible] des résultats plus voisins de ceux qu'indique la théorie, ma[illegible]a été faite sur une plus grande quantité de matière.

dont les racines sont imaginaires, nous fait penser que le bromure de méthyle n'a pas de maximum de densité.

X. — Iodure de méthyle (*éther iodhydrique de l'esprit-de-bois*).

Pour l'obtenir, on prend 90 parties d'esprit-de-bois incolore du commerce et 48 d'iode, que l'on introduit dans une cornue tubulée, mise en communication avec le condenseur en Y dont j'ai parlé précédemment; on ajoute ensuite peu à peu, et par petits morceaux bien desséchés, 5 parties de phosphore.

Les premiers fragments de phosphore déterminent une réaction très-vive accompagnée d'une grande production d'acide iodhydrique, même à froid, et les derniers fragments ne produisent presque plus de réaction sensible.

On a distillé le mélange à une température telle, que l'on pouvait placer la main sur la cornue sans se brûler; on a continué tant qu'il s'est dégagé sensiblement du liquide éthéré, c'est-à-dire de manière à faire passer dans le récipient les trois quarts environ du volume du mélange. Vers la fin de l'opération, il est prudent, pour éviter les soubresauts, de chauffer la cornue de côté au lieu de la chauffer pardessous. En traitant par l'eau distillée à 0 degré la liqueur distillée, on sépare l'iodure de méthyle qui se dépose au fond du vase sous forme de gouttes oléagineuses qui se rassemblent facilement. On lave plusieurs fois avec de l'eau à 0 degré, puis on sépare l'éther au moyen d'un entonnoir. Si, au lieu de prendre de l'eau glacée, on prenait de l'eau à la température ordinaire, on s'exposerait à perdre une quantité assez considérable du produit.

Après l'avoir fait digérer pendant vingt-quatre heures sur un mélange de chlorure de calcium desséché et de massicot, on a distillé et reçu le produit de la distillation sur un nouveau mélange de chlorure de calcium et de massicot, puis distillé

de nouveau après un jour de digestion ; enfin, on a distillé encore sur du chlorure de calcium, et fractionné le produit pendant l'opération.

Le premier avait pour densité à 0 degré...........	2,19950
Le second..	2,19894
Moyenne.......... ..	2,19922

L'iodure de méthyle est un liquide parfaitement neutre, sans action sur la peau et sur l'amidon, incolore, et conservant toute sa limpidité à — 35°,43. Par une exposition prolongée à l'air, il se colore peu à peu; cette coloration s'observe même dans des tubes fermés, presque complétement remplis de liquide, et ne contenant qu'une très-petite quantité d'air. Par une distillation ménagée, on laisse dans la cornue la matière colorante formée, probablement en grande partie, d'iode dissous dans l'esprit-de-bois régénéré; cet éther coloré passe parfaitement incolore à la distillation.

L'iodure d'éthyle entre en pleine et régulière ébullition à 43°,8, sous la pression de 750^{mm},2 ; son odeur est éthérée, piquante et à peine alliacée; sa vapeur excite dans les yeux un picotement accompagné d'une abondante lacrymation; respirée même en très-petite quantité, elle excite une abondante salivation accompagnée d'agacement de dents.

En opérant avec soin, on peut obtenir un poids d'éther parfaitement pur, égal à 85 pour 100 du poids de l'iode employé.

Composition.

I. 2^{gr},6745 de matière ont donné { 0,890 d'acide carbonique; soit 9,07 pour 100 de carbone; 0,538 d'eau; soit 2,23 pour 100 d'hydrogène.

II. 1^{gr},811 de matière ont donné, par le nitrate d'argent titré, 1,612 d'iode; soit 89,01 pour 100.

III. 2^{gr},0445 de ... né 1,8180 d'iode; soit 88,92 pour 100.

Comparant ... ec ceux qu'on déduirait de *la formule*

dont les coefficients ont été calculés au moyen des observations 1, 4, 7 (première série), et 1, 2, 5, 7, 9, 10 (deuxième série).

Comme l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_x)}{dx} = 0$$

a ses racines imaginaires, on en peut conclure que l'iodure de méthyle, qui n'a pas de maximum de densité entre $+ 61^\circ,52$ et $- 35^\circ,43$, n'en a très-probablement pas non plus au-dessous de cette dernière température.

XI. — Formiate d'oxyde d'éthyle (*éther formique de l'alcool*).

Dans une cornue tubulée bien sèche, munie d'un entonnoir plongeant jusqu'au fond, on introduit 7 parties de formiate de soude sec, puis 6 parties d'alcool à $0^\circ,90$, et ensuite, par parties, 10 d'acide sulfurique concentré; la masse s'échauffe d'elle-même considérablement, et une partie de l'éther passe dans le récipient, sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Lorsqu'on veut opérer sur une quantité un peu considérable, il est prudent de ne mettre d'abord que la moitié du mélange dans la cornue, et de n'ajouter le reste que lorsque la réaction s'est opérée sur la première partie, et que la matière s'est ensuite refroidie. Lorsque la seconde moitié du mélange a éprouvé la même réaction, le tout doit être chauffé peu à peu et très-modérément jusqu'à la fin de l'opération.

En négligeant ces précautions, on s'expose à de violentes projections. Vers la fin de l'opération, la masse se boursoufle, il se produit beaucoup d'écume, et le résidu devient de plus en [illegible]. Pour dépouiller l'éther formique obtenu de l'[illegible] entraîné avec lui pendant la distillation, on [illegible] volume de lait de chaux, en ayant soin de n[illegible] par parties dans le lait de chaux;

car le mélange pourrait s'échauffer beaucoup et projeter la majeure partie de l'éther, si l'on en versait une trop grande quantité à la fois; il est prudent de maintenir dans l'eau froide, ou dans la glace, le vase dans lequel on opère le mélange. On ajoute ensuite du chlorure de calcium desséché en morceaux, et on laisse digérer jusqu'au lendemain. Il se forme trois couches : la couche supérieure est de l'éther presque pur; la couche inférieure contient l'excès de chaux, les sels de chaux et l'alcool combiné avec le chlorure de calcium; la couche moyenne est un mélange.

On décante la couche supérieure que l'on fait digérer de nouveau sur du chlorure de calcium, et l'on continue la même série d'opérations jusqu'à ce que le liquide ne devienne plus visqueux, et que le chlorure de calcium ne soit plus mouillé sensiblement.

De cette manière on perd beaucoup de produit; il m'a paru beaucoup plus commode, et surtout beaucoup plus avantageux, de distiller immédiatement au bain-marie, à une température qui ne dépasse pas 70 degrés centigrades, le liquide obtenu par la décantation de la première couche provenant du mélange du produit brut avec le lait de chaux et le chlorure de calcium. L'éther qui passe à la distillation est presque pur; on le distille de nouveau sur du chlorure de calcium desséché, mélangé d'une petite quantité de magnésie calcinée. Enfin, distillant de nouveau l'éther obtenu, et fractionnant les produits, on a trouvé, pour leur densité à 0 degré, les résultats suivants :

Premier produit	0,93538
Deuxième produit	0,93592
Moyenne	0,93565

On a obtenu, de cette manière, un liquide parfaitement neutre, incolore, d'une odeur éthérée, aromatique et pénétrante, d'une saveur fraîche et épicée; bouillant à 52°,9, sous la pression de $0^m,752$. Un abaissement de température

de — 32°,43 ne lui fait rien perdre de sa limpidité ni de sa fluidité.

Il a été enfermé, immédiatement après sa préparation, dans des tubes fermés à la lampe.

Composition.

I. $0^{gr},4405$ de matière ont donné { 0,794 d'acide carbonique; soit 49,15 pour 100 de carbone; 0,326 d'eau; soit 8,22 pour 100 d'hydrogène.

II. $0^{gr},711$ de la même substance ont donné { 1,2775 d'acide carbonique; soit 48,99 p. 100 de carb.; 0,5375 d'eau; soit 8,40 p. 100 d'hydrogène.

Comparant ces résultats avec ceux que l'on déduirait de la formule

$$C^6 H^8 O^4,$$

nous trouvons :

	I.	II.	Calculé.
Carbone	49,15	48,99	48,65
Hydrogène	8,20	8,40	8,18
Oxygène	42,63	42,60	43,17

Première série. — Thermomètre H.

NUMÉROS d'ordre des obser-vations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE *a*.
1.	— 4°,26	— 3°,00	0,996 037 786 11	0,001 320 738
2.	— 5,72	— 10,79	0,985 949 799 17	0,001 302 141
3.	— 5,85	— 16,44	0,979 113 716 31	0,001 270 455
11.	— 6,32	— 20,68	0,974 020 208 48	0,001 256 276
4.	— 5,97	— 21,58	0,972 962 558 56	0,001 252 894
10.	— 6,71	— 23,80	0,970 193 458 67	0,001 252 376
5.	— 6,19	— 25,85	0,967 717 634 44	0,001 248 834
6.	— 6,95	— 30,27	0,962 363 798 27	0,001 243 349
7.	— 6,75	— 31,53	0,960 919 027 20	0,001 239 485
9.	— 6,88	— 32,28	0,960 095 092 81	0,001 236 211
8.	— 6,82	— 32,43	0,959 900 394 80	0,001 236 497

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

1.	+ 8,15	+ 11,16	1,015 188 886 51	0,001 361 011
4.	7,24	18,05	1,024 802 841 32	0,001 375 643
2.	9,04	19,42	1,026 847 031 56	0,001 382 442
3.	10,89	25,61	1,035 986 683 63	0,001 405 181
5.	12,22	34,95	1,050 043 200 36	0,001 431 851
6.	13,47	39,45	1,057 053 016 52	0,001 446 211
7.	14,73	42,93	1,062 724 728 89	0,001 461 093
10.	12,59	45,35	1,066 524 236 83	0,001 466 907
8.	17,61	50,05	1,074 433 524 55	0,001 487 183
9.	19,19	56,00	1,084 295 702 90	0,001 505 280
11.	16,73	56,38	1,084 886 522 12	0,001 505 614
12.	20,10	61,64	1,093 874 239 23	0,001 522 943

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0,001\,325\,204\,736\,811\,x + 0,000\,002\,862\,484\,865\,x^2 + 0,000\,000\,006\,618\,006\,x^3,$$

dont les constantes ont été déterminées au moyen des observations 1, 9, 11 (première série), et 1, 2, 4, 8, 11 et 12 (deuxième série).

Ce liquide ne paraît pas avoir de maximum de densité entre + 61°, 64 et — 32°, 43 ; et comme l'équation

$$\frac{d(1 + \Delta x)}{dx} = 0$$

a ses deux racines imaginaires, il est extrêmement probable que le formiate d'oxyde d'éthyle n'a pas non plus de maximum de densité au-dessous de — 32°, 43.

XII. — Acétate d'oxyde de méthyle (*éther acétique de l'esprit-de-bois*).

On l'a obtenu en traitant à un feu doux, dans une cornue de verre tubulée, 2 parties d'esprit-de-bois, 1 partie d'acide acétique hydraté, et 1 partie d'acide sulfurique concentré. On a fait communiquer la cornue avec un condenseur en Y dont le récipient inférieur contenait du chlorure de calcium concassé ; en ménageant le feu, l'opération se fait sans le moindre boursouflement, laissant dans la cornue un résidu poisseux qu'il est difficile d'en détacher. On a laissé digérer le produit pendant une journée sur du chlorure de calcium desséché pour faire absorber par le chlorure l'eau et l'excès d'esprit-de-bois passés à la distillation. On a décanté le liquide supérieur et fait digérer de nouveau sur du chlorure de calcium desséché en morceaux mélangés d'un peu de magnésie caustique ; on a décanté de nouveau et distillé au bain-marie à 70 degrés sur du chlolure de calcium. En distillant de nouveau et fractionnant le produit, on a

trouvé :

Pour la densité à 0 degré du premier produit........	0,86700
Pour celle du deuxième...........................	0,86660
Pour celle du troisième...........................	0,86691
Moyenne..........	0,86684

On a obtenu ainsi un liquide incolore, parfaitement limpide, même à — 34°, 30; son odeur éthérée rappelle faiblement celle de l'esprit-de-bois rectifié.

Il bout à 59°,5, sous la pression de $761^{mm},2$. Il serait difficile de le maintenir en ébullition régulière et d'éviter de violents soubresauts, si l'on n'avait la précaution de mettre au fond de la cornue de petits fragments de verre; avec cette précaution au contraire, l'ébullition se fait sans le moindre soubresaut.

Composition.

I. $0^{gr},881$ de matière ont donné { 1,558 d'acide carbonique; soit 48,22 pour 100 de carbone; 0,658 d'eau; soit 8,29 p. 100 d'hydrog.

Comparant ces résultats avec ceux que l'on déduirait de la formule

$$C^6 H^6 O^4,$$

on trouve :

	Expérience.	Calcul.
Carbone......................	48,22	48,65
Hydrogène....................	8,29	8,18
Oxygène......................	43,49	43,17

Première série. — Thermomètre H.

NUMÉROS d'ordre des observations.	θ.	X.	VOLUME rapporté à $V_0 = 1$.	VALEUR DE a.
1.	+ 4°,21	− 7°,11	0,991 064 838 17	0,001 256 703
2.	+ 4,04	− 8,89	0,988 834 692 81	0,001 255 940
3.	+ 3,85	− 11,48	0,985 598 224 35	0,001 254 510
9.	− 5,72	− 23,00	0,971 305 813 75	0,001 247 573
8.	− 5,72	− 25,55	0,968 322 977 95	0,001 239 805
4.	− 5,31	− 28,32	0,965 042 706 99	0,001 234 368
7.	− 5,74	− 30,23	0,962 720 458 32	0,001 233 197
5.	− 6,10	− 33,39	0,959 196 116 97	0,001 222 039
6.	− 5,62	− 34,30	0,958 168 602 60	0,001 219 574

Deuxième série. — Thermomètre n° 29.

20.	+ 7,10	+ 4,91	1,006 484 303 55	0,001 320 632
19.	8,35	8,92	1,011 815 308 38	0,001 324 586
1.	8,13	9,75	1,012 959 657 33	0,001 326 464
6.	6,41	10,79	1,014 317 704 82	0,001 326 960
2.	8,56	12,55	1,016 712 268 35	0,001 331 655
3.	9,73	18,31	1,024 648 535 19	0,001 346 179
7.	8,97	20,40	1,027 636 501 68	0,001 354 730
4.	10,54	22,34	1,030 355 535 50	0,001 358 797
5.	10,73	26,78	1,036 833 918 35	0,001 375 426
8.	11,40	28,10	1,038 683 181 29	0,001 376 625
10.	12,65	29,92	1,041 440 720 29	0,001 385 051
14.	12,41	33,30	1,046 510 639 79	0,001 396 716
9.	14,92	35,46	1,049 739 295 76	0,001 402 687
11.	16,00	38,78	1,054 894 834 16	0,001 415 545
15.	14,66	40,47	1,057 546 761 34	0,001 421 961
12.	19,38	44,83	1,064 472 442 06	0,001 438 154
16.	19,31	49,36	1,071 786 809 09	0,001 454 352
13.	13,30	56,45	1,083 281 808 29	0,001 475 320
17.	17,69	61,26	1,091 409 772 10	0,001 492 161
18.	18,63	66,26	1,100 022 405 51	0,001 509 544

On peut représenter avec assez d'exactitude la marche de la dilatation de ce liquide par la formule

$$1 + \Delta_x = 1 + 0,001\,295\,954\,262\,601\,x + 0,000\,002\,909\,820\,130\,x^2 + 0,000\,000\,004\,256\,971\,x^3,$$

calculée au moyen des observations 1, 6, 9 (première série), et 2, 7, 9, 12, 18 et 20 (deuxième série.) L'équation

$$\frac{d(1 + \Delta_x)}{dx} = 0,$$

qui a ses deux racines imaginaires, nous apprend que l'acétate d'oxyde de méthyle, qui n'a pas de maximum de densité entre $+66°,26$ et $-34°,30$, n'en a pas non plus au-dessous de cette dernière température.

L'inspection des tableaux précédents nous apprend qu'aucun des douze liquides qui ont fait l'objet de ces recherches n'a son coefficient de dilatation constant, et qu'en exceptant l'eau qui présente une anomalie à raison de son maximum de densité, tous ces liquides ont un coefficient de dilatation qui croît avec la température.

Si l'on prenait pour point de départ la température de son maximum de densité, l'eau suivrait la règle générale pour les températures plus élevées; mais pour les températures plus basses que celle du maximum de densité, le coefficient de dilatation de l'eau croît encore, et même beaucoup plus rapidement que pour les températures supérieures: ainsi, à $4° - x$, le coefficient de dilatation est plus grand qu'à $4° + x$; par exemple à $-13°,14$, le coefficient de dilatation de l'eau est le même qu'à $+45$ degrés; tandis que, si la dilatation s'opérait symétriquement au-dessus et au-dessous de 4 degrés, ce coefficient à $-13°,14$ aurait la même valeur qu'à 21 ou 22 degrés. Quant à la valeur absolue du volume, elle est, à $-13°,14$, la même qu'à $+25°,2$.

Mes résultats diffèrent extrêmement peu de ceux de M. Despretz; mais ils sont constamment plus faibles que ceux de M. Muncke jusqu'à environ 40 degrés centigrades: ensuite ils deviennent constamment plus forts, et la différence devient de plus en plus considérable à mesure que

employés comme liqueurs thermométriques, nous allons donner pour chacun d'eux le tableau comparatif de leurs indications rapportées à celle du thermomètre à mercure.

Pour la plupart de ces liquides, il serait difficile de prendre pour point fixe supérieur de l'échelle thermométrique la température de 100 degrés, parce qu'à cette température la quantité de liquide réduite en vapeur dans la tige ne serait pas négligeable, et que cette vapeur exercerait une pression capable de dilater notablement l'enveloppe de cristal. Nous supposerons, pour fixer les idées, qu'on ait pris pour points fixes, dans la construction de ces thermomètres, la température de la glace fondante, et la température la plus élevée à laquelle on ait observé le volume du liquide.

On comprendra facilement que les résultats de cette comparaison varieraient notablement si l'on prenait d'autres points fixes supérieurs ; les différences seront d'autant plus considérables, que les points fixes supérieurs seront à des températures plus élevées.

Pour faire le calcul de ces températures correspondantes, on peut remarquer qu'en admettant comme constant le coefficient de dilatation absolue du liquide et celui de l'enveloppe (et c'est ce qu'on fait dans la construction des thermomètres ordinaires), la dilatation apparente du liquide dans cette enveloppe variera dans le même rapport que la dilatation absolue, c'est-à-dire proportionnellement à la température, en partant de 0 degré.

Si donc nous désignons par δ_x la dilatation de l'unité de volume depuis 0 degré jusqu'à la température x, par a_τ le coefficient de la dilatation absolue du liquide depuis 0 degré jusqu'à la température τ, prise pour point fixe supérieur de l'échelle thermométrique, on aura, pour déterminer x, l'équation $x = \frac{\delta_x}{\text{[illegible]}}$

Voici ce qu'[illegible] pour résultats de cette comparaison :

Celui de l'acétate d'oxyde de méthyle varie dans le rapport de 122 à 151, entre —34°,30 et +66°,26.

Celui du formiate d'oxyde d'éthyle varie dans le rapport de 124 à 152, entre — 32°,43 et + 61°,64.

Celui du bromure d'éthyle varie dans le rapport de 126,6 à 149, entre —31°,87 et + 53°,66.

Celui du bromure de méthyle varie dans le rapport de 141 à 158, entre — 34°,64 et + 27°,76.

Celui de l'éther hydrique (oxyde d'éthyle) varie dans le rapport de 147 à 163, entre — 15°,36 et + 38°,14. L'éther dont s'est servi M. Muncke avait un poids spécifique supérieur de 1,5 pour 100 à celui de l'éther dont je me suis servi. Il est moins dilatable, ce qui peut être attribué à la présence d'une certaine quantité d'eau.

Enfin celui du chlorure d'éthyle varie dans le rapport de 144 à 166, entre — 31°,63 et + 26°,41 (*).

Le sulfure de carbone, que l'on a proposé à diverses époques comme liqueur thermométrique, présente une dilatation beaucoup moins régulière que les deux liquides précédents.

De ces douze liquides, *l'eau seule possède un maximum de densité*. Si M. Muncke en a trouvé un pour l'alcool et pour l'éther, cela tient sans doute à la présence, dans ces liquides, d'une certaine quantité d'eau dont les nôtres étaient dépouillés. Les expériences de M. Despretz, qui a trouvé que les mélanges d'eau et d'alcool ont un maximum de densité, viennent à l'appui de cette supposition.

De l'emploi de ces liquides comme substances thermométriques.

Pour mettre en évidence les qualités de ces divers liquides

(*) Thomas Young avait trouvé, pour la dilatation de l'eau de 0 à 100 degrés, le nombre 0,0460 ;
Pour celle de l'alcool, dans les mêmes limites de température..... 0,1100
Et pour celle de l'éther ordinaire.............................. 0,0700
Voir *Annales de Chimie et de Physique*, tome I, page 16.

employés comme liqueurs thermométriques, nous allons donner pour chacun d'eux le tableau comparatif de leurs indications rapportées à celle du thermomètre à mercure.

Pour la plupart de ces liquides, il serait difficile de prendre pour point fixe supérieur de l'échelle thermométrique la température de 100 degrés, parce qu'à cette température la quantité de liquide réduite en vapeur dans la tige ne serait pas négligeable, et que cette vapeur exercerait une pression capable de dilater notablement l'enveloppe de cristal. Nous supposerons, pour fixer les idées, qu'on ait pris pour points fixes, dans la construction de ces thermomètres, la température de la glace fondante, et la température la plus élevée à laquelle on ait observé le volume du liquide.

On comprendra facilement que les résultats de cette comparaison varieraient notablement si l'on prenait d'autres points fixes supérieurs ; les différences seront d'autant plus considérables, que les points fixes supérieurs seront à des températures plus élevées.

Pour faire le calcul de ces températures correspondantes, on peut remarquer qu'en admettant comme constant le coefficient de dilatation absolue du liquide et celui de l'enveloppe (et c'est ce qu'on fait dans la construction des thermomètres ordinaires), la dilatation apparente du liquide dans cette enveloppe variera dans le même rapport que la dilatation absolue, c'est-à-dire proportionnellement à la température, en partant de o degré.

Si donc nous désignons par δ_x la dilatation de l'unité de volume depuis o degré jusqu'à la température x, par a_τ le coefficient de la dilatation absolue du liquide depuis o degré jusqu'à la température τ, prise pour point fixe supérieur de l'échelle thermométrique, on aura, pour déterminer x, l'équation $x = \frac{\delta_x}{a_\tau}$.

Voici ce qu'on trouve alors pour résultats de cette comparaison :

Bromure de méthyle.

	POINTS FIXES.													
Thermomètre à mercure...	0°	27,76°	15,83°	7,75°	−26,69°	−29,33°	−34,64°	"	"	"	"	"	"	"
Therm. à bromure de méth.	0	27,76	15,10	7,01	−24,37	−26,55	−30,95	"	"	"	"	"	"	"
Différence..............	0	0,00	− 0,73	− 0,74	+ 2,32	+ 2,78	+ 3,69	"	"	"	"	"	"	"

Iodure de méthyle.

Thermomètre à mercure...	0	61,52	53,95	44,80	28,79	16,76	6,77	−10,35	−23,89	−35,43	"	"	"	"
Therm. à iodure de méthyle.	0	61,52	53,57	43,74	26,97	15,32	5,99	− 8,98	−20,57	−29,97	"	"	"	"
Différence..............	0	0,00	− 0,38	− 1,06	− 1,82	− 1,44	− 0,78	+ 1,37	+ 3,32	+ 5,46	"	"	"	"

Formiate d'oxyde d'éthyle.

Thermomètre à mercure...	0	61,64	50,05	42,93	25,61	11,16	− 3,00	−16,44	−25,85	−32,43	"	"	"	"
Therm. à form. d'ox. d'éth.	0	61,64	48,87	41,19	23,63	9,97	− 2,60	−13,71	−21,19	−26,33	"	"	"	"
Différence..............	0	0,00	− 1,18	− 1,74	− 1,98	− 1,19	+ 0,40	+ 2,73	+ 4,66	+ 6,10	"	"	"	"

Acétate d'oxyde de méthyle.

Thermomètre à mercure...	0	66,26	56,45	44,83	33,30	20,40	8,92	− 7,11	−23,00	−34,30	"	"	"	"
Therm. à acét. d'ox. de méth.	0	66,26	55,17	42,71	30,81	18,31	7,83	− 5,92	−19,01	−27,71	"	"	"	"
Différence..............	0	0,00	− 1,28	− 2,12	− 2,49	− 2,09	− 1,09	+ 1,19	+ 3,99	+ 6,59	"	"	"	"

Oxyde d'éthyle.

	Points fixes.														
Thermomètre à mercure...	0°	38°,14	28°,83	18°,98	13°,04	7°,71	— 5°,54	—11°,51	—15°,36	″	″	″	″	″
Therm. à oxyde d'éthyle...	0	38,14	28,11	18,05	12,12	7,13	— 5,12	—10,54	—13,81	″	″	″	″	″
Différence..............	0	0,00	— 0,72	— 0,93	— 0,92	— 0,58	+ 0,42	+ 0,97	+ 1,55	″	″	″	″	″

Chlorure d'éthyle.

Thermomètre à mercure...	0	26,41	20,16	14,51	6,53	— 9,16	—16,06	—23,02	—31,63	″	″	″	″	″
Therm. à chlorure d'éthyle.	0	26,41	19,83	14,01	6,29	— 8,17	—14,30	—20,33	—27,38	″	″	″	″	″
Différence..............	0	0,00	— 0,33	— 0,50	— 0,24	+ 0,99	+ 1,76	+ 2,69	+ 4,25	″	″	″	″	″

Bromure d'éthyle.

Thermomètre à mercure...	0	53,66	40,35	27,87	15,19	5,59	— 7,35	—17,30	—31,87	″	″	″	″	″
Therm. à bromure d'éthyle.	0	53,66	3,18	26,29	13,89	5,02	— 6,56	—15,05	—27,06	″	″	″	″	″
Différence..............	0	0,00	— 1,17	— 1,58	— 1,30	— 0,57	+ 0,79	+ 2,25	+ 4,80	″	″	″	″	″

Iodure d'éthyle.

Thermomètre à mercure...	0	71,86	58,99	42,37	30,88	11,96	— 6,58	—18,54	—34,81	″	″	″	″	″
Therm. à iodure d'éthyle..	0	71,86	58,12	40,64	28,92	10,76	— 5,85	—16,29	—29,60	″	″	″	″	″
Différence..............	0	0,00	— 0,87	— 1,73	— 1,96	— 1,20	+ 0,73	+ 2,25	+ 5,21	″	″	″	″	″

	Points fixes.														
Bromure de méthyle.															
Thermomètre à mercure...	0°	27,76	15,83	7,75	−26,69	−29,33	−34,64	″	″	″	″	″	″	″
Therm. à bromure de méth.	0	27,76	15,10	7,01	−24,37	−26,55	−30,95	″	″	″	″	″	″	″
Différence...............	0	0,00	− 0,73	− 0,74	+ 2,32	+ 2,78	+ 3,69	″	″	″	″	″	″	″
Iodure de méthyle.														
Thermomètre à mercure...	0	61,52	53,95	44,80	28,79	16,76	6,77	−10,35	−23,89	−35,43	″	″	″	″
Therm. à iodure de méthyle.	0	61,52	53,57	43,74	26,97	15,32	5,99	− 8,98	−20,57	−29,97	″	″	″	″
Différence...............	0	0,00	− 0,38	− 1,06	− 1,82	− 1,44	− 0,78	+ 1,37	+ 3,32	+ 5,46	″	″	″	″
Formiate d'oxyde d'éthyle.														
Thermomètre à mercure...	0	61,64	50,05	42,93	25,61	11,16	− 3,00	−16,44	−25,85	−32,43	″	″	″	″
Therm. à form. d'ox. d'éth.	0	61,64	48,87	41,19	23,63	9,97	− 2,60	−13,71	−21,19	−26,33	″	″	″	″
Différence...............	0	0,00	− 1,18	− 1,74	− 1,98	− 1,19	+ 0,40	+ 2,73	+ 4,66	+ 6,10	″	″	″	″
Acétate d'oxyde de méthyle.														
Thermomètre à mercure...	0	66,26	56,45	44,83	33,30	20,40	8,92	− 7,11	−23,00	−34,30	″	″	″	″
Therm. à acét. d'ox. de méth.	0	66,26	55,17	42,71	30,81	18,31	7,83	− 5,92	−19,01	−27,71	″	″	″	″
Différence...............	0	0,00	− 1,28	− 2,12	− 2,49	− 2,09	− 1,09	+ 1,19	+ 3,99	+ 6,59	″	″	″	″

De la comparaison qui précède, il résulte que, *de tous les thermomètres* AINSI CONSTRUITS, le thermomètre à eau serait le plus défectueux, comparé au thermomètre à mercure; vers 52 ou 53 degrés, la différence s'élève à plus de 22 degrés; à — 13°,14, il indiquerait + 6°,86, c'est-à-dire que l'erreur serait encore de 20 degrés.

Le thermomètre à alcool et le thermomètre à esprit-de-bois pourraient être rangés sur la même ligne, sous le rapport de l'exactitude de leurs indications; vers + 39 ou 40 degrés, leurs indications peuvent différer de 2°,5 au moins de celles du thermomètre à mercure.

Au-dessous de o degré, les écarts sont encore plus sensibles, puisqu'ils peuvent aller jusqu'à 5 ou 6 degrés, lorsqu'on dépasse — 30 degrés centigrades.

Les moins défectueux seraient les thermomètres construits avec l'éther ordinaire, le chlorure d'éthyle et le bromure de méthyle.

Mais ce qu'il est surtout important de remarquer, c'est que l'un des plus défectueux, après le thermomètre à eau, serait le thermomètre à sulfure de carbone, tout aussi bien pour les basses températures que pour les températures supérieures à celle de la glace fondante.

Il est évident que, si la loi de sa dilatation se continue pour des températures plus élevées que celles que j'ai observées en prenant pour points fixes de son échelle thermométrique la température de la glace fondante et celle de l'eau bouillante, la différence de ces indications avec celles du thermomètre à mercure serait encore beaucoup plus considérable pour les températures intermédiaires. Mais, d'un autre côté, elle pourrait être beaucoup moindre si l'on prenait pour points fixes supérieurs des températures plus basses que celles que [illegible] avons choisies.

Il va sans d [illegible] ilatation particulière du verre dont chaque th [illegible] t être construit doit exercer *une influence* s [illegible] sultats numériques.

Rangés dans [illegible] parfaite comparabilité avec

le thermomètre à mercure, les thermomètres construits avec ces divers liquides, *dans les conditions de graduation que nous nous sommes imposées*, se succéderaient dans l'ordre suivant :

Pour les températures supérieures à 0 degré :

1. Thermomètre à chlorure d'éthyle ;
2. Thermomètre à bromure de méthyle ;
3. Thermomètre à oxyde d'éthyle ;
4. Thermomètre à bromure d'éthyle ;
5. Thermomètre à iodure de méthyle ;
6. Thermomètre à iodure d'éthyle ;
7. Thermomètre à formiate d'oxyde d'éthyle ;
8. Thermomètre à acétate d'oxyde de méthyle ;
9. Thermomètre à esprit-de-bois ;
10. Thermomètre à alcool ;
11. Thermomètre à sulfure de carbone ;
12. Thermomètre à eau.

Pour les températures inférieures à 0 degré :

1. Thermomètre à bromure de méthyle ;
2. Thermomètre à oxyde d'éthyle ;
3. Thermomètre à chlorure d'éthyle ;
4. Thermomètre à iodure d'éthyle ;
5. Thermomètre à bromure d'éthyle ;
6. Thermomètre à iodure de méthyle ;
7. Thermomètre à esprit-de-bois ;
8. Thermomètre à alcool ;
9. Thermomètre à formiate d'oxyde d'éthyle ;
10. Thermomètre à acétate d'oxyde de méthyle ;
11. Thermomètre à sulfure de carbone ;
12. Thermomètre à eau.

On peut ajouter que les résultats seraient encore sensiblement les mêmes si, au lieu du thermomètre à mercure, on prenait le thermomètre à air pour terme de comparaison, puisque Dulong et Petit, et plus récemment M. Regnault, ont montré que le thermomètre à air et le thermomètre à mercure s'accordent assez exactement, depuis 100 degrés jusqu'à — 36 degrés, pour que l'on puisse, en général, négliger les différences.

La variation considérable du coefficient de dilatation de chacun de ces liquides, même entre des limites de températures assez rapprochées, laisse peu d'espoir de les pouvoir employer avantageusement comme substances thermométriques, même pour les basses températures, où cette variation paraît moins rapide.

Cependant on a proposé, à différentes époques, d'employer le sulfure de carbone comme liqueur thermométrique pour les basses températures. La facilité avec laquelle on peut l'obtenir à l'état de pureté et sa facile conservation dans des vases bien secs et bien fermés, faisaient désirer qu'on pût l'employer à un pareil usage.

M. Pleichl a publié, dans les *Annales de Poggendorff* (année 1844), les résultats de la comparaison qu'il a faite du thermomètre à sulfure de carbone avec le thermomètre à mercure. Voici les résultats numériques de cette comparaison :

Thermomètre à sulfure de carbone.	Thermomètre à mercure.	Différence.
°	°	°
+ 40,00	+ 40,0	0,00
38,60	39,0	− 0,40
37,60	38,0	− 0,40
35,60	36,0	− 0,40
31,25	31,8	− 0,55
28,37	28,7	− 0,33
25,00	25,1	− 0,10
22,50	22,8	− 0,30
21,25	21,1	+ 0,14
19,37	19,8	− 0,41
18,75	18,7	+ 0,05
17,62	17,9	− 0,28
16,60	16,8	− 0,20
15,00	15,0	0,00
+ 9,00	+ 9,0	0,00
0,00	0,0	0,00
− 2,50	− 2,7	+ 0,20
− 3,75	− 3,8	+ 0,05
− 4,37	− 4,6	+ 0,23
− 6,70	− 6,5	+ 0,20
− 12,60	− 12,5	− 0,10
− 15,50	− 15,3	− 0,20
− 19,00	− 19,2	+ 0,20

M. Pleichl conclut de ses observations que le sulfure de carbone peut être employé avec avantage comme substance thermométrique.

Il existait entre les résultats de M. Pleichl et ceux que j'avais déduits de la considération de la dilatation du sulfure de carbone, une trop grande différence pour que je ne cherchasse pas, dans de nouvelles expériences directes, une vérification positive des uns ou des autres.

La première condition à remplir était de prendre pour point fixe supérieur une température très-rapprochée de celle qu'avait prise M. Pleichl.

Ce physicien avait pris pour température du point fixe supérieur 32 degrés Réaumur ou 40 degrés centigrades; et, comme de 40 degrés à 57°,56 le coefficient de dilatation du sulfure de carbone varie d'environ $\frac{1}{13}$ de sa valeur, et celui du verre d'environ $\frac{1}{140}$ entre les mêmes limites, et qu'enfin la différence de coefficient de dilatation du verre, en passant d'un thermomètre à un autre, peut s'élever à $\frac{1}{4}$ de la valeur de ce coefficient pour des thermomètres *soufflés sur tiges d'une même espèce de verre* (*voir* au commencement de ce Mémoire), toutes ces circonstances réunies pouvaient expliquer jusqu'à un certain point la différence de nos résultats, ou du moins rendaient nécessaires de nouvelles expériences comparatives.

J'ai donc construit avec le plus grand soin un thermomètre à sulfure de carbone très-sensible, dont il fallait 12,9 divisions pour faire un degré centigrade, et j'ai comparé sa marche avec le thermomètre étalon qui m'avait servi dans toute la série de recherches sur les dilatations des liquides, en employant toutes les précautions indiquées dans ces mêmes recherches. On a pris pour points fixes de l'échelle thermométrique de l'appareil à sulfure de carbone la température de la glace fondante et celle de 40°,19. Voici quels ont été les résultats de cette comparaison :

Thermomètre à mercure.	Thermomètre à sulfure de carbone.	Différence.
+ 40°,19	+ 40°,19	0°,00
28,60	27,64	— 0,96
28,01	26,93	— 1,08
14,67	13,81	— 0,86
+ 4,43	+ 4,02	— 0,41
— 14,71	— 14,07	+ 0,64
— 29,98	— 28,24	+ 1,74
— 35,06	— 33,08	+ 1,98
0,00	0,00	0,00

Cette comparaison, qui m'a coûté un de mes meilleurs thermomètres, cassé à la fin de la série d'observations, ne me paraît pouvoir laisser aucun doute sur la question.

Le thermomètre à sulfure de carbone, *même en prenant pour points fixes de son échelle de graduation la température de la glace fondante et une température de* 40°,19, *n'est donc pas comparable avec le thermomètre à mercure;* la différence peut s'élever à plus d'un degré même entre les deux points fixes; elle s'élève à 2 degrés vers — 35 degrés.

Si donc on voulait absolument s'en servir comme thermomètre, il serait nécessaire de construire une Table de correction déduite de sa comparaison avec un thermomètre à air ou avec un thermomètre étalon préalablement vérifié.

Malgré la confiance que j'ai dans les résultats que je viens d'exposer, je compte reprendre cette comparaison d'une manière plus complète, et chercher, en outre, si les thermomètres à sulfur[illegible]bone sont comparables entre eux; et, comme la [illegible]e j'ai prise pour point fixe supérieur est t[illegible]ire, et qu'il serait difficile

de la reproduire, je compte la remplacer par la température d'ébullition de l'éther ordinaire, qui est aussi constante que celle de l'ébullition de l'eau, et vérifier, en outre, cette température à l'aide d'un thermomètre à mercure étalon placé à côté du thermomètre à sulfure de carbone.

Le choix de ce point fixe supérieur aura encore l'avantage de diminuer notablement les différences qui peuvent exister dans les indications simultanées des deux espèces de thermomètres.

Examen particulier de la marche comparative de la contraction des liquides précédents, à partir de leurs températures d'ébullition respectives.

Nous allons maintenant comparer nos résultats sur les dilatations des liquides sous un autre point de vue, et chercher s'il n'existe pas quelque rapport simple dans la marche de leurs dilatations respectives, ou s'il ne serait pas possible au moins de les partager en groupes ayant sensiblement la même loi de dilatation ou de contraction, en prenant certaines températures comme point de départ.

Pour faciliter, sous ce point de vue, la discussion des résultats obtenus, il ne sera pas inutile de résumer dans un même tableau les propriétés principales des liquides qui ont servi à ces déterminations.

DÉSIGNATION des substances.	FORMULE.	POIDS spécifique à 0 degré.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	PRESSION sous laquelle a été observée cette température.	COEFFICIENT de dilatation à la limite inférieure des observations.	LIMITE inférieure des observations.	[illegible] de [illegible]	
....	HO.	0,99988	100,0°	0,7600 m	0,000 213 616	— 13°,14	0,000 430 139	97,72°
[illegible]........................	$C^4H^6O^2$.	0,81509	78,3	0,7580	0,000 994 456	— 32,22	0,001 194 785	76,73
[illegible]it-de-bois............	$C^2H^4O^2$.	0,82074	66,3	0,7590	0,001 131 647	— 37,99	0,001 348 109	69,38
[illegible]lfure de carbone.......	CS^2.	1,29312	47,9	0,7558	0,001 072 705	— 34,91	0,001 332 332	59,55
Oxyde d'éthyle....... ...	C^4H^5O.	0,73574	35,5	0,7558	0,001 470 095	— 15,36	0,001 629 718	38,14
Chlorure d'éthyle.........	C^4H^5Ch.	0,92138	11,0	0,7580	0,001 435 355	— 31,63	0,001 660 556	26,41
Bromure d'éthyle	C^4H^5Br.	1,47329	40,7	0,7571	0,001 265 548	— 31,87	0,001 490 748	53,66
Iodure d'éthyle..........	C^4H^5I.	1,97546	70,0	0,7517	0,001 074 754	— 34,81	0,001 264 140	71,86
Bromure de méthyle......	C^2H^3Br.	1,66443	13,0	0,7590	0,001 408 318	— 34,64	0,001 576 164	27,76
Iodure de méthyle........	C^2H^3I.	2,19922	43,8	0,7502	0,001 150 866	— 35,43	0,001 360 369	61,52
Formiate d'oxyde d'éthyle.	$C^6H^6O^4$.	0,93565	52,9	0,7520	0,001 236 497	— 32,43	0,001 522 943	61,54
Acétate d'oxyde de méthyle.	$C^6H^6O^4$.	0,86684	59,5	0,7612	0,001 219 574	— 34,30	0,001 509 544	66,26

Dans la Note de M. Gay-Lussac, citée au commencement de ce Mémoire, cet illustre physicien avait observé qu'en prenant des volumes égaux d'alcool et de sulfure de carbone aux températures d'ébullition respectives de ces deux liquides, cette égalité de volume se maintenait à toutes les températures comptées respectivement à égale distance des températures d'ébullition, et il attribuait les petites différences qu'il avait observées à ce qu'il n'avait pas tenu compte de la dilatation du verre.

La connaissance des volumes absolus de ces deux liquides, entre des limites de températures assez étendues, va nous permettre de faire cette comparaison avec plus de précision, et de l'étendre à d'autres groupes de composés.

Nous avons trouvé, pour la température d'ébullition de l'alcool, 78°,3; mais nous n'en connaissons le volume que jusqu'à 76°,73. En admettant que son coefficient de dilatation ne varie pas sensiblement entre ces deux limites, nous serons bien près de la vérité; nous trouverons alors que le volume à 78°,3 serait 1,0935516 4735, le volume à 0 degré étant pris pour unité; si l'on prend, au contraire, pour unité le volume de l'alcool à 78°,3, le volume à 0 degré sera $\frac{1}{1,09355164735} = 0,9144525$. Nous trouverons de la même manière qu'en prenant pour unité le volume à 0 degré, le volume du sulfure de carbone à 47°,9, température de son ébullition, sera représenté par 1,0594256 5228; en prenant, au contraire, pour unité le volume à 47°,9, le volume à — 30°,4, c'est-à-dire à une température distante de 78°,3 de la température d'ébullition, s'obtiendra en divisant 0,96736035758, volume à — 30°,4, par 1,0594256 5228, volume à + 47°,9; on trouve ainsi pour quotient 0,9130994; c'est-à-dire presque identiquement le même nombre que pour l'alcool, si l'on fait entrer en ligne de compte la différence des pressions aux températures d'ébullition, et la difficulté d'obtenir ces températures avec une rigoureuse exactitude.

Si l'on compare de la même manière l'alcool et l'esprit de-bois, nous trouvons qu'en prenant pour unité le volume de l'esprit-de-bois à 66°,3, température de son ébullition, son volume à — 12 degrés, c'est-à-dire à 78°,3 de la première température, est égal à 0,905819, tandis que celui de l'alcool est 0,914452.

Cette différence de volume, qui correspond à une différence de 6 à 7 degrés dans l'évaluation des températures correspondantes ainsi considérées, sort évidemment des limites d'erreurs possibles dans la détermination des températures d'ébullition et des autres éléments de comparaison.

Comparons maintenant, sous le même point de vue, les combinaisons analogues d'éthyle et de méthyle.

Un volume d'iodure d'éthyle égal à l'unité, en passant de 0 à 70 degrés, température d'ébullition du liquide, devient 1,08849007293 ; prenant, au contraire, pour unité le volume à 70 degrés, le volume à 0 degré sera $\frac{1}{1,08849007293} = 0,918704$.

Un volume d'iodure de méthyle égal à l'unité à 0 degré, en passant de — 26 degrés à 43°,8, température de son ébullition, c'est-à-dire parcourant le même intervalle de température, varie dans le rapport de 0,96992641151 à 1,05812855079 ; donc, en prenant pour unité le volume à 43°,8, le volume à — 26°,2 sera $\frac{0,96992641151}{1,05812855079} = 0,916643$.

La différence de volume qui s'élève ici à 0,002 environ équivaut à 1°,6 environ de différence entre les températures correspondantes aux volumes égaux, et les températures équidistantes des points d'ébullition respectifs des deux liquides.

Cette différence approche beaucoup des erreurs qu'il est possible de commettre dans la détermination des divers éléments de cett[illegible]ison.

Comparon[illegible]e point de vue, les bromures d'éthyle et de[illegible]

En prenant pour unité le volume à o degré, le volume du bromure d'éthyle à $40^{\circ},7$, température de son ébullition, est représenté par 1,05890125063; donc, en prenant ce dernier pour unité, le volume à o degré sera $\frac{1}{1,05890125063} = 0,944375$.

De même, en prenant pour unité le volume à o degré du bromure de méthyle, son volume à + 13 degrés, température de son ébullition, sera 1,01954868346; et à $-27^{\circ},7$, on le trouve égal à 0,96304082920.

Prenant pour unité le volume à 13 degrés, l'expression du volume à $-27^{\circ},7$ sera $\frac{96304082920}{1,01954868346} = 0,944575$, c'est-à-dire qu'en prenant pour unité de volume le volume de chacun de ces liquides, à la température de son ébullition, le bromure d'éthyle et celui de méthyle conserveront presque exactement le même volume à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives.

Comparons encore sous le même point de vue le formiate d'oxyde d'éthyle et l'acétate d'oxyde de méthyle.

En prenant pour unité le volume à o degré de l'acétate d'oxyde de méthyle, son volume à $59^{\circ},5$, température de son ébullition, a été trouvé, par expérience, égal à 1,08843571466; en prenant pour unité ce volume à $59^{\circ},5$, le volume à o degré serait $\frac{1}{1,08843571466} = 0,918750$.

En prenant pour unité le volume à o degré du formiate d'oxyde d'éthyle, son volume à $59^{\circ},5$ de son point d'ébullition, c'est-à-dire à $-6^{\circ},6$, sera 0,99137581525; à $52^{\circ},9$, température d'ébullition du liquide, son volume est 1,08915742510. Donc, en prenant pour unité le volume à $52^{\circ},9$, le volume à $-6^{\circ},6$ sera $\frac{99137581525}{1,08915742510} = 0,910223$.

Comparant ce résultat à celui que nous avons obtenu pour l'acétate d'oxyde de méthyle, nous trouvons une différence de plus de 0,0085, équivalant à plus de 6 degrés de différence dans les températures correspondantes; il est très-probable que cette différence surpasse de plusieurs degrés celle qui pout résulter des erreurs commises dans la déter-

mination des températures d'ébullition et des autres éléments de comparaison.

Il est donc très-probable que les corps isomères ne suivent pas la même loi de dilatation. M. Regnault avait déjà reconnu que les corps isomères dérivés de l'essence de térébenthine n'ont pas la même chaleur spécifique.

Le groupement moléculaire exerce donc une influence non-seulement sur les propriétés chimiques, mais encore sur les propriétés physiques fondamentales, chaleur spécifique, densité, température d'ébullition, coefficient de dilatation, etc.

Nous allons récapituler dans un tableau les principaux résultats de cette comparaison des volumes aux températures équidistantes des températures d'ébullition.

DÉSIGNATION DES LIQUIDES.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	TEMPÉRATURES équidistantes des températures d'ébullition pour chaque groupe.	INTERVALLES de température compris entre les températures d'ébullition et les températures équidistantes.	VOLUME à la température d'ébullition.	VOLUMES aux températures équidistantes des températures d'ébullition, pour chaque groupe.	
Sulfure de carbone	47°,9	— 30°,4	78°,3	1	0,913 099	Premier groupe.
Alcool	78,3	0,0	78,3	1	0,914 452	
Esprit-de-bois	66,3	— 12,0	78,3	1	0,905 819	
Bromure d'éthyle	40,7	0,0	40,7	1	0,944 375	Deuxième groupe.
Bromure de méthyle	13,0	— 27,7	40,7	1	0,944 575	
Iodure d'éthyle	70,0	0,0	70,0	1	0,918 704	Troisième groupe.
Iodure de méthyle	43,8	— 26,2	70,0	1	0,916 643	
Formiate d'oxyde d'éthyle	52,9	— 6,6	59,5	1	0,910 223	Quatrième groupe.
Acétate d'oxyde de méthyle	59,5	9,0	59,5	1	0,918 750	

Nous voyons, par l'inspection du tableau précédent :

1°. *Que les corps isomères ne suivent probablement pas la même loi de contraction, en prenant pour unité leur volume à la température de leur ébullition;*

2°. *Que, dans les mêmes conditions, les iodures d'éthyle et de méthyle conservent sensiblement le même volume aux températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives; il en est de même des bromures comparés entre eux;*

3°. *On trouverait que les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de l'alcool ne suivent pas la même loi de contraction à partir de la température de leur ébullition.*

Il en est de même des éthers bromhydrique et iodhydrique de l'esprit-de-bois.

Enfin, nos expériences ont confirmé la curieuse remarque, faite par M. Gay-Lussac, sur l'*identité presque absolue des lois de contraction de l'alcool et du sulfure de carbone à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives.*

On serait porté à croire, d'après ce qui précède, qu'en prenant des volumes égaux de composés analogues quelconques d'éthyle et de méthyle, à leurs températures d'ébullition respectives, ces composés conservent sensiblement leur égalité de volume à des températures équidistantes de leurs températures d'ébullition; mais il n'en est rien, car l'alcool et l'esprit-de-bois présentent à 78°,3 de leurs températures d'ébullition, une différence qui correspond à la dilatation de l'esprit-de-bois dans un intervalle d'environ 7 degrés.

Si l'on fait attention que l'alcool et l'esprit-de-bois sont oxygénés, tandis qu[illegible] bromures et iodures d'éthyle et de méthyle ne le s[illegible] que beaucoup de chimistes considèrent l'alcool [illegible] bihydrate du carbure d'hydrogène $C^4 C^4$, et [illegible] bois comme un bihydrate de méthylène $C^2 H$[illegible] demander si l'eau d'hydrata-

tion de ces deux corps ne pourrait pas être la cause de cette différence. En effet, si cette eau se dilate dans ces combinaisons comme à l'état de liberté, et constitue ainsi une partie constante et définie de la dilatation totale, l'intervalle de 78°,3, compté sur l'esprit-de-bois, depuis — 12 degrés jusqu'à 66°,3, n'équivaudra pas à ce même intervalle, compté sur l'alcool de 0 degré à 78°,3, parce que l'eau se dilate plus dans le second intervalle que dans le premier. En tenant compte de la différence, nous trouvons environ 0,912 pour le volume à — 12 degrés de l'esprit-de-bois; ce nombre diffère peu de 0,914, que nous avons trouvé pour l'alcool.

Si nous admettons, au contraire, que l'alcool est un monohydrate d'oxyde d'éthyle, et l'esprit-de-bois un monohydrate d'oxyde de méthyle, et que nous introduisions, comme précédemment, une correction pour la dilatation de l'équivalent d'eau d'hydratation, le volume de l'esprit-de-bois à 78°,3 de la température d'ébullition serait environ 0,909, qu'on ne peut plus considérer comme sensiblement égal à 0,914.

S'il était démontré que toutes les combinaisons correspondantes d'éthyle et de méthyle suivent la même loi de contraction à partir de leurs températures d'ébullition, pour des températures équidistantes de ces températures d'ébullition, les nombres que nous venons de trouver seraient plus favorables à l'opinion des chimistes qui considèrent l'alcool et l'esprit-de-bois comme des bihydrates, qu'à l'opinion de ceux qui les considèrent comme des monohydrates.

Mais, comme ce principe n'est appuyé, jusqu'à présent, que sur deux couples de composés analogues d'éthyle et de méthyle, et que l'accord approximatif qu'ils nous montrent pourrait être fortuit, nous attendrons, pour formuler une conclusion relativement à la constitution moléculaire des alcools, que nous possédions des données plus nombreuses sur la loi de la dilatation de leurs dérivés analogues.

Nous verrons, dans un prochain Mémoire, si les chlorures d'éthyle et de méthyle, et les éthers que l'on considère comme des oxydes d'éthyle et de méthyle, et quelques autres composés, suivent aussi la même loi de contraction aux températures équidistantes de leurs températures d'ébullition, et l'étude de la dilatation de ces liquides nous permettra peut-être de jeter quelque jour sur l'importante question que nous venons de rappeler.

RECHERCHES

Sur une nouvelle série d'acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote;

PAR M. E. FREMY.

Ce Mémoire a pour but de faire connaître les principales propriétés d'une classe nouvelle de composés chimiques que je désigne sous le nom de *corps sulfazotés*, et qui sont formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote.

Dans un Mémoire précédent, j'avais déjà donné la composition de quelques sels qui prennent naissance dans la réaction des acides sulfureux et azoteux sur les bases; mais alors mes recherches sur les corps sulfazotés étaient, en quelque sorte, à leur début, et en publiant mes premiers résultats, je m'étais proposé seulement de prendre date pour un travail d'ensemble que je préparais sur ces nouveaux composés, dont l'étude difficile devait exiger un temps assez long.

Depuis cette époque, mes recherches ont pris une assez grande extension, et le travail que je présente aujourd'hui constitue un ens[illegible] de faits nouveaux qui me paraît digne de l'atten[illegible]istes.

On sait que l[illegible]ganiques sont formées par la combinaison d[illegible]ois autres éléments qui sont *l'oxygène*, l'az[illegible]e. Il était d'un grand inté-

rêt de produire une série de corps, semblables aux substances organiques, dans lesquels le carbone serait remplacé par un autre élément.

C'est vers ce but que se sont dirigés tous mes efforts, et je crois l'avoir atteint complétement.

Je vais démontrer, en effet, que le soufre peut, comme le carbone, se combiner, dans un grand nombre de proportions, avec l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, pour former de nouveaux composés chimiques que je nomme *corps sulfazotés*, et qui présentent une certaine analogie avec les substances organiques.

Les corps sulfazotés peuvent être neutres ou acides; je n'examinerai dans ce Mémoire que ceux qui se combinent aux bases et qui jouissent, par conséquent, des propriétés acides.

Voulant réunir dans une seule molécule les éléments des corps sulfazotés, c'est-à-dire le soufre, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, j'ai dû penser à l'action réciproque des acides de soufre sur les composés oxygénés de l'azote.

Cette réaction a déjà été examinée par plusieurs chimistes; elle a donné lieu à des travaux nombreux et importants; c'est sur elle, en effet, qu'est basé le mode actuel de fabrication de l'acide sulfurique; c'est elle aussi qui a donné naissance aux sels que M. Pelouze a étudiés avec tant de soin, et qu'il a nommés *nitrosulfates*.

Parmi les différentes circonstances qui déterminent la production des corps sulfazotés, une des plus curieuses, sans aucun doute, est celle qui résulte de l'action de l'acide sulfureux sur les azotites alcalins; en la suivant dans tous ses détails, elle m'a fait découvrir un grand nombre de sels sulfazotés et m'a présenté une variété de réactions dont la chimie minérale offre peu d'exemples.

Lorsqu'on fait arriver, en effet, un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'azotite de potasse, au lieu de produire un mélange de sulfite et d'azotite de potasse, comme on aurait *pu s'y attendre*; on voit les éléments de l'acide

sulfureux, de l'acide azoteux et de l'eau, se réunir, en présence de la base, pour former toute une série d'acides quaternaires qui sont formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote, et dont la composition varie avec les quantités d'acides sulfureux et azoteux que l'on a mises en présence.

Si j'ajoute ici que chaque sel qui prend naissance dans cette réaction peut, à la manière des corps organiques, être modifié par les agents chimiques et constituer des sels sulfazotés nouveaux, qui sont aussi remarquables par la régularité de leurs formes cristallines que par leurs propriétés chimiques, j'aurai, je pense, appelé suffisamment l'attention des chimistes sur la classe des corps que je me propose de décrire.

Les règles de la nomenclature étaient tout à fait insuffisantes pour fixer les noms des acides sulfazotés; comme j'ai trouvé de grands inconvénients à créer, quant à présent, pour ces acides, une nomenclature basée sur leur composition, je me suis contenté de leur donner des noms faciles à prononcer et rappelant toujours la présence du soufre et de l'azote dans leur molécule; ce qui me paraît être le caractère essentiel d'un acide sulfazoté.

Généralités sur la production des sels sulfazotés.

En examinant, dans mes recherches sur les acides métalliques, les principales propriétés d'une nouvelle classe de sels que j'ai découverte et à laquelle j'ai donné le nom d'*osmites*, j'avais reconnu que les osmites, soumis à l'influence de l'acide sulfureux ou des sulfites, donnent naissance à un acide double qui contient les éléments de l'acide osmieux et de l'acide sulfureux, dans lequel les propriétés fondamentales de ces acides se trouvent dissimulées.

L'action irritante de l'acide osmique m'ayant forcé d'abandonner momentanément mes recherches sur l'osmium, j'ai essayé de produire des acides doubles, semblables au *précédent*, en remplaçant l'acide osmieux par un acide pré-

sentant avec lui quelque analogie; et j'ai pensé alors à l'acide azoteux qui est formé, comme l'acide osmieux, de 1 équivalent de radical et de 3 équivalents d'oxygène.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions de sulfite et d'azotite de potasse, la liqueur se trouble presque immédiatement, laisse déposer un sel qui cristallise en belles aiguilles soyeuses et qui sera décrit, dans la suite de ce Mémoire, sous le nom de *sulfammonate de potasse*. Un examen superficiel suffit pour caractériser ce sel : on reconnaît, en effet, qu'il ne présente aucune des propriétés des sulfates et des sulfites; mais, lorsqu'on l'oxyde par le chlore ou l'acide azotique, il donne immédiatement naissance à du sulfate de potasse; il ne se comporte dans aucun cas comme un azotate ou comme un azotite, et cependant il contient de l'azote; car, dans quelques circonstances, il dégage des vapeurs rutilantes ou produit de l'ammoniaque. Lorsqu'on l'a desséché dans le vide pendant plusieurs jours, l'analyse y constate encore la présence de l'hydrogène : cet élément ne s'y trouve pas à l'état d'eau, car lorsqu'on chauffe le sulfammonate de potasse, on donne naissance à de l'ammoniaque.

On voit donc que l'acide contenu dans le sel en aiguilles, que je viens de choisir comme exemple d'un sel sulfazoté, contient quatre éléments : l'oxygène, le soufre, l'hydrogène et l'azote. Les corps qui avaient été mis en présence, c'est-à-dire l'eau, l'acide sulfureux et l'acide azoteux, ont perdu complétement leurs propriétés fondamentales et se sont groupés pour constituer une molécule d'un acide quaternaire.

Après avoir reconnu que les acides sulfureux et azoteux pouvaient s'unir en présence de la potasse, pour former le sulfammonate de potasse, j'ai pensé que ces deux acides se combineraient peut-être entre eux dans plusieurs proportions, et produiraient différents acides semblables au précédent. Mes prévisions se sont réalisées; car, en étudiant avec soin l'action de l'acide sulfureux sur les azotites, j'ai été assez heureux pour découvrir une classe nombreuse de nouveaux sels.

Le procédé que je vais décrire m'a permis d'obtenir avec facilité toute la série des sels sulfazotés.

Je prépare d'abord un azotite de potasse en calcinant avec précaution de l'azotate de potasse, ou mieux, en faisant arriver dans une dissolution concentrée de potasse, le gaz qui se dégage pendant la dissolution de l'amidon dans l'acide azotique; lorsque la base est saturée, je rends le sel alcalin en le mélangeant à un excès de potasse; et c'est dans ce mélange d'azotite et de potasse que je fais arriver un courant d'acide sulfureux.

On voit que dans cette expérience une quantité constante d'azotite de potasse se trouve en présence de proportions toujours croissantes de sulfite. Les deux acides sulfureux et azoteux s'unissent alors pour former une série de sels sulfazotés qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, leurs formes cristallines et leur composition. J'ai essayé souvent de former des sels sulfazotés par une méthode inverse, c'est-à-dire en traitant un sulfite par l'acide azoteux; j'ai pu obtenir ainsi quelques sels sulfazotés; mais ce mode de production présente des inconvénients qui m'ont fait donner la préférence au premier; il est difficile, en effet, de modérer à volonté le dégagement de l'acide azoteux; cet acide est en outre accompagné de deutoxyde d'azote et d'acide azotique qui peuvent compliquer la réaction; enfin un léger excès d'acide azoteux détruit immédiatement les sels sulfazotés qui ont pris naissance.

J'ai toujours eu le soin de laisser dans la liqueur au sein de laquelle se forment les sels sulfazotés, un grand excès d'alcali; car, d'une part, un excès d'acide décompose toujours les sels sulfazotés, et, d'une autre part, j'ai reconnu que la base qui détermine la réunion des acides sulfureux et azoteux précipite les sels sulfazotés lorsqu'ils sont produits.

Après avoir c[illegible] l'excès de base facilitait beaucoup la formati[illegible]zotés, j'ai recherché si la nature des bases [illegible] de l'influence sur la production de ces [illegible]

Il résulte de mes recherches à cet égard que les acides sulfazotés ne se produisent pas en présence de toutes les bases; quelques-unes, comme la potasse, déterminent la réunion de l'acide sulfureux et de l'acide azoteux dans un grand nombre de proportions différentes; d'autres, comme l'ammoniaque, la chaux, etc., ne forment que quelques groupements; et je citerai ici la soude qui ne peut, dans aucun cas, donner naissance à des sels sulfazotés. Lorsqu'on mêle des dissolutions de sulfite et d'azotite de soude, ou lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans un azotite de soude alcalin, on n'obtient jamais que des mélanges d'azotite et de sulfite de soude.

Les différents sels qui seront décrits dans ce Mémoire ont presque toujours pris naissance en présence de la potasse; car cette base paraît avoir une grande tendance à produire des sels sulfazotés, et, de plus, les sels qu'elle forme avec les acides sulfazotés sont en général assez stables, et peuvent être facilement purifiés par voie de cristallisation.

Pour rendre l'exposition des faits consignés dans ce Mémoire plus facile à suivre, je crois utile de donner ici par anticipation quelques généralités sur la composition des sels sulfazotés.

Quand on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans de l'azotite de potasse, on donne naissance à une série d'acides que je représenterai de la manière suivante :

$$SO^2, AzO^3, H^3O^3 = SAzH^3O^8;$$
$$2SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^2AzH^3O^{10};$$
$$3SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^3AzH^3O^{12};$$
$$4SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^4AzH^3O^{14};$$
$$5SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^5AzH^3O^{16};$$
$$6SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^6AzH^3O^{18};$$
$$7SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^7AzH^3O^{20};$$
$$8SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^8AzH^3O^{22}.$$

J'ai obtenu en combinaison avec la potasse quelques-uns des acides qui composent cette série; l'existence de ceux que je ne suis pas parvenu à isoler me paraît probable; on ne

devra l'admettre, toutefois, que lorsque l'expérience aura prononcé définitivement.

Ces acides présentent, du reste, dans leur composition, une grande simplicité; car ils sont formés, comme on le voit, par la réunion de 1 équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau, auxquels s'ajoute un nombre variable d'équivalents d'acide sulfureux qui peut aller jusqu'à huit.

A côté des acides sulfazotés dont je viens d'indiquer la production, viennent s'en placer d'autres, qui prennent naissance lorsqu'on modifie les premiers acides ou leurs sels, par les réactifs.

Ainsi, par une méthode assez simple, je suis parvenu à produire plusieurs acides quaternaires, qui contiennent de l'oxygène, du soufre, de l'oxygène et de l'azote.

J'arrive maintenant à l'étude particulière des sels que produisent ces acides.

Le premier sel qui se précipite lorsque l'azotite de potasse est soumis à l'action de l'acide sulfureux, a été nommé *sulfazate de potasse*.

SULFAZATE DE POTASSE.

Pour former le sulfazate de potasse, je fais dissoudre, dans une petite quantité d'eau, 500 grammes environ de potasse à l'alcool, que je soumets à l'action de l'acide azoteux qui prend naissance en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique.

Lorsque la liqueur est presque saturée, j'y ajoute 200 grammes de potasse à l'alcool, et c'est dans ce mélange de potasse et d'azotite de potasse que je fais passer l'acide sulfureux. La liqueur s'échauffe considérablement, et pendant longtemps ne laisse déposer aucuns cristaux.

Mais il arrive un moment où la dissolution se trouble, s'épaissit, et abandonne de nombreuses aiguilles soyeuses de sulfazate de potasse. Ce sel est peu soluble dans une liqueur alcaline, et la fait prendre en masse. Pour séparer le sulfazate de potasse de l'eau-mère, il est impossible de

mettre la liqueur sur une feuille de papier, car l'excès d'alcali détruirait la substance organique. Il faut nécessairement opérer la filtration sur un linge très-fin, et comprimer le sel au moyen d'une forte presse : lorsqu'il a été débarrassé de l'excès d'alcali, on peut le placer entre des doubles de papier non collé, et le presser jusqu'à ce qu'il ne mouille plus le papier. Le sulfazate ainsi purifié doit être desséché dans le vide.

Les eaux-mères, traitées de nouveau par l'acide sulfureux, donnent, à plusieurs reprises, du sulfazate de potasse. Seulement, il est indispensable d'ajouter, de temps à autre, des fragments de potasse dans la liqueur. Le sulfazate de potasse ne peut être purifié par une autre méthode que celle que j'ai indiquée, ou, du moins, toutes celles que j'ai employées le décomposaient en partie.

Le sulfazate de potasse est blanc, soyeux, et ressemble à de l'amiante; il est très-soluble dans l'eau, et peut y cristalliser; mais l'eau, qui le dissout d'abord, le décompose ensuite, et donne naissance à deux nouveaux sels que j'étudierai, dans la suite de ce Mémoire, sous les noms de *sulfazite* et *sulfazotate* de potasse. Pour faire cristalliser le sulfazate de potasse, on doit le faire dissoudre dans une liqueur fortement alcaline; il forme alors de belles aiguilles transparentes, qui ont souvent un décimètre de longueur, et qui peuvent être comparées à celles que donne le sulfocyanure de potassium. Mais il arrive souvent que, même en présence d'un grand excès d'alcali, il est difficile d'éviter une décomposition partielle de sulfazate de potasse.

L'éther et l'alcool ne le dissolvent pas : sa dissolution aqueuse exerce sur les réactifs colorés une réaction fortement alcaline; sa saveur est excessivement caustique.

Des essais préliminaires m'ayant appris que l'acide sulfazique était formé d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote, l'analyse du sulfazate de potasse a été faite par la méthode suivante :

J'ai déterminé la potasse en calcinant le sel avec un

excès d'acide sulfurique, et en pesant le sulfate neutre de potasse.

Le soufre du sulfazate de potasse a été dosé à l'état de sulfate de baryte : pour transformer le soufre en acide sulfurique, j'ai employé alternativement l'acide azotique, le chlore, et un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude.

Je dois dire que si les deux premiers procédés donnent quelquefois des résultats satisfaisants, en général, ils sont défectueux, et occasionnent souvent une perte de soufre qui peut aller jusqu'à 2 centièmes. Dans toutes mes analyses, j'ai donné toujours la préférence au dosage du soufre par un mélange de carbonate de soude et de nitre.

L'hydrogène a été déterminé en brûlant le sel avec un excès d'oxyde de cuivre, et en faisant passer le gaz sur une longue colonne de cuivre, réduit et desséché avec le plus grand soin; je ne considérais ce dosage comme exact que quand l'eau condensée était parfaitement pure.

L'azote a été dosé par la méthode qui est suivie dans les analyses de substances azotées.

Mes combustions ont toujours été faites dans des tubes de 1 mètre environ.

ANALYSE DU SULFAZATE DE POTASSE.

Détermination de la potasse.

I.

Sel	0,599
Sulfate de potasse	0,472
Potasse	0,256

d'où 42,73 pour 100 de potasse.

II.

Sel	0,500
Sulfate de potasse	0,394
Potasse	0,213

d'où 42,60 pour 100 de potasse.

III.

Sel	0,458
Sulfate de potasse	0,352
Potasse	0,190

d'où 41,48 p. 100 de potasse.

IV.

Sel	0,618
Sulfate de potasse	0,483
Potasse	0,261

d'où 42,23 p. 100 de potasse.

V.

Sel	0,545
Sulfate de potasse	0,423
Potasse	0,2287

d'où 41,96 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel	0,467	Sel	0,684
Sulfate de baryte	0,648	Sulfate de baryte	1,014
Soufre	0,088	Soufre	0,139

d'où 18,8 pour 100 de soufre. d'où 20,32 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel	0,500	Sel	0,500
Eau	0,035	Eau	0,042

d'où 0,7 p. 100 d'hydrogène. d'où 0,9 p. 100 d'hydrogène.

III.

Sel	0,500
Eau	0,053

d'où 1,17 p. 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.

Azote............... $1^{gr},000$
Sel.................. $37^{cc},8$ corrigé de la pression, de la température et de la tension de la vapeur d'eau.
Azote en poids........ $0^{gr},0479$

Ce qui donne 4,79 p. 100 d'azote.

II.

Sel.................. $1^{gr},000$
Azote................ $39^{cc},6$ corrigé de la pression, de la température et de la tension de la vapeur d'eau.
Azote en poids........ $0^{gr},0502$

Ce qui donne 5,02 p. 100 d'azote.

En représentant le sulfazate de potasse par la formule

$$S^4 Az H^3 O^{14}, 3KO,$$

la théorie donne les résultats suivants :

Soufre	19,20
Azote	4,22
Hydrogène	0,89
Potasse	42,25
Oxygène	33,24
	100,00

On peut grouper les éléments de l'acide sulfazique de bien des manières différentes; mais la formule suivante fait comprendre le mode de production du sulfazate de potasse :

$$S^4AzH^3O^{14}, 3KO = 4SO^2, AzO^3, H^3O^3, 3KO.$$

Il devient facile de se rendre compte de la formation de ce sel; on voit en effet que, sous l'influence de la potasse, 1 équivalent d'acide azoteux s'est combiné à 4 équivalents d'acide sulfureux et 3 équivalents d'eau, pour produire un acide quaternaire qui contient de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et de l'azote, et que j'ai nommé *acide sulfazique.*

Le sulfazate de potasse n'est pas, comme je m'en suis assuré, le premier sel qui prend naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse; mais les sels qui précèdent le sulfazate de potasse, qui seraient représentés par

$$SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO;$$
$$2SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO;$$
$$3SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO,$$

sont très-solubles dans l'eau et restent en dissolution. J'ai pu cependant, comme je le dirai plus loin, obtenir par une méthode détournée le sel qui a pour composition $3SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO$.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfazate de potasse, elle éprouve une série de modifications sur lesquelles j'insisterai dans la suite de ce Mémoire. Je ne parlerai ici que du dernier terme de décomposition.

Après un certain temps d'ébullition, la liqueur, qui était d'abord très-fortement alcaline, devient neutre, et même légèrement acide. Le sulfazate de potasse est alors complétement décomposé, et on ne retrouve dans la liqueur que des sulfates de potasse et d'ammoniaque. Pendant l'ébullition, il se dégage de l'oxygène.

Cette décomposition peut être représentée de la manière *suivante :*

$$\underbrace{S^4 Az H^3 O^{14}, 3 KO}_{\text{Sulfazate de potasse.}} + HO = 3(SO^3, KO) + SO^3, Az H^3, HO + O^2.$$

La transformation d'un sel sulfazoté en sulfate de potasse et en sulfate ammoniacal, sous l'influence de l'eau, est en quelque sorte la propriété fondamentale de cette classe de sel. Je la considère comme une des plus remarquables. En prenant en effet pour exemple la décomposition du sulfazate de potasse dans l'eau, cette réaction démontre, jusqu'à un certain point, que l'azote n'est pas resté dans l'acide sulfazique à l'état d'acide azoteux, puisqu'il produit de l'ammoniaque, quand on modifie le sulfazate de potasse en le soumettant à une influence de décomposition aussi faible que celle qui résulte de l'action de l'eau bouillante.

Lorsqu'on chauffe le sulfazate de potasse cristallisé, il se décompose brusquement, laisse un résidu de sulfate de potasse, et dégage de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque et des vapeurs rutilantes.

Le sulfazate de potasse, traité par des acides étendus, ne paraît pas se décomposer immédiatement; mais, soumis à l'action des acides concentrés, il dégage des vapeurs rutilantes et se transforme en sulfate de potasse et en sulfate d'ammoniaque.

On voit donc que, selon les influences de décomposition qui agissent sur le sulfazate de potasse, l'azote contenu dans ce sel donne de l'ammoniaque ou du deutoxyde d'azote.

Les phénomènes que présente le sulfazate de potasse, lorsqu'on le met en présence des sels métalliques, démontrent clairement que le groupement qui constitue l'acide sulfazique ne paraît exister qu'en présence de la potasse en excès; car, lorsqu'on verse une dissolution de sulfazate de potasse dans un sel de baryte, de strontiane ou de tout autre sel métallique, il se forme des dépôts d'oxydes métalliques, et la liqueur contient les produits de la décomposition du sulfazate de potasse. J'ai donc dû renoncer à produire par

double décomposition des sels correspondant au sulfazate de potasse.

Il m'a été impossible de retirer l'acide sulfazique du sulfazate de potasse. Lorsqu'on traite, en effet, ce sel par de l'acide tartrique ou de l'acide hydrofluosilicique, les éléments de l'acide sulfazique se séparent immédiatement, et donnent de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque ou du deutoxyde d'azote.

J'ai essayé inutilement de combiner l'acide sulfazique avec d'autres bases que la potasse, en faisant arriver de l'acide sulfureux dans des azotites solubles. J'ai obtenu ainsi des sels sulfazotés, mais qui ne correspondaient pas par leur composition au sulfazate de potasse.

L'acide sulfazique offre donc l'exemple singulier d'un acide qui, d'une part, ne peut être obtenu à l'état isolé, et qui, d'une autre part, n'existe qu'en présence d'un grand excès d'une base énergique, comme la potasse.

Cette propriété, que nous retrouverons presque dans tous les acides sulfazotés, se comprend facilement. Il faut, en effet, toute l'énergie de la potasse pour maintenir en une seule molécule quatre éléments, l'oxygène, le soufre, l'hydrogène et l'azote, qui peuvent se grouper de différentes manières pour constituer des composés plus simples et d'une grande stabilité, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, le deutoxyde d'azote, l'acide hypoazotique, l'acide azotique et l'ammoniaque.

Aussi verra-t-on toujours, dans la suite de ce travail, les acides sulfazotés ou leurs sels se décomposer complétement ou en partie seulement, lorsqu'on les soumettra à des influences qui peuvent déterminer la production de quelques composés plus stables.

Cette mobilité des corps sulfazotés donne, du reste, à leur étude un puissant intérêt.

En considérant le sulfazate de potasse comme un sel neutre, l'acide sulfazique devient *tribasique*.

Action de l'eau froide sur le sulfazate de potasse.

L'action que l'eau exerce sur les sels sulfazotés est presque toujours une des parties les plus intéressantes de leur histoire. C'est, en effet, dans cette circonstance que les molécules des acides sulfazotés peuvent être modifiées, en quelque sorte, d'une manière lente et successive et donner naissance à de nouveaux groupements.

Tous les sels sulfazotés, soumis à l'action de l'eau bouillante, éprouvent une décomposition que l'on peut exprimer d'une manière générale; ils se changent, dans ce cas, en sulfates métalliques et en sulfates d'ammoniaque, et dégagent de l'oxygène lorsque leur molécule contient plus d'oxygène que n'en demande le soufre pour produire de l'acide sulfurique.

Mais lorsqu'on traite un sel sulfazoté par l'eau froide, il donne de nouveaux sels sulfazotés, soit en éprouvant un simple dédoublement, ou en perdant une certaine quantité de soufre qui passe à l'état d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique.

J'ai déjà dit précédemment que le sulfazate de potasse est décomposé dans l'eau bouillante en sulfates de potasse et d'ammoniaque, et qu'il dégage de l'oxygène; mais lorsqu'on le dissout dans de l'eau froide et qu'on laisse évaporer spontanément la liqueur, il se décompose autrement et produit deux nouveaux sels : l'un cristallise en gros cristaux rhomboédriques, et sera étudié plus loin sous le nom de *sulfazotate de potasse basique*, et l'autre reste en dissolution; j'ai nommé ce dernier sel *sulfazite de potasse*. Cette décomposition est représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{2(S^4AzH^3O^{14}, 3KO)}_{\text{Sulfazate de potasse.}} = \underbrace{S^3AzH^3O^{12}, 3KO}_{\text{Sulfazite de potasse.}} + \underbrace{S^5AzH^3O^{16}, 3KO.}_{\text{Sulfazotate de potasse.}}$$

J'examinerai successivement ces deux sels qui contiennent, comme on le voit, des acides sulfazotés nouveaux.

SULFAZITE DE POTASSE.

Le sulfazite de potasse prend naissance dans la décomposition du sulfazate de potasse sous l'influence de l'eau.

Il est, dans ce cas, mélangé à du sulfazotate de potasse basique; mais ce sel est assez peu soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée, en présence d'un excès d'alcali, un mélange de sulfazite et de sulfazotate de potasse basique, ce dernier sel se dépose en premier lieu et le sulfazite de potasse reste dans les eaux-mères; en les évaporant convenablement, elles finissent par laisser cristalliser du sulfazite de potasse.

Le sulfazite de potasse est blanc; sa réaction est fortement alcaline; il est insoluble dans l'alcool et l'éther, et très-soluble dans l'eau. Il peut cristalliser, mais la forme de ses cristaux n'est pas facile à déterminer et présente l'aspect de mamelons.

Ce sel, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Détermination de la potasse.

Sel	0,335
Sulfate de potasse	0,285
Potasse	0,154

d'où 45,97 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

Sel	0,349
Sulfate de baryte	0,412
Soufre	0,0568

d'où 16,27 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

Sel	0,500
Eau	0,050

d'où 1,11 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

Sel	$0^{gr},932$
Azote corrigé	$38^{cc},44$
En poids	$0^{gr},0487$

d'où 5,22 pour 100 d'azote.

En représentant le sel par la formule

$$S^2 Az H^3 O^{12}, 3KO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre	15,93
Azote	4,67
Hydrogène	0,99
Potasse	46,73
Oxygène	31,68
	100,00

Le sulfazite de potasse, qui présente une grande analogie avec le sulfazate de potasse, peut facilement en être distingué par un caractère bien tranché. J'ai dit, en effet, que le sulfazotate de potasse n'est pas décomposé par l'action des acides étendus, ou du moins très-lentement. Le sulfazite de potasse, au contraire, traité par un acide faible, est immédiatement détruit, forme du sulfate de potasse et du deutoxyde d'azote qui se dégage.

Le sulfazite de potasse est, de tous les sels sulfazotés, celui qui résiste le plus longtemps à l'action de l'eau. Cependant, lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, elle se transforme complétement en sulfate de potasse et en ammoniaque, et dégage de l'oxygène, comme l'indique la formule suivante :

$$S^3 Az H^3 O^{12}, 3KO = 3(SO^3, KO) + Az H^3 + O^3.$$

Si l'on chauffe le sulfazite de potasse cristallisé, il dégage des vapeurs rutilantes et de l'ammoniaque en proportion assez faible.

Les réactions qui précèdent démontrent que, lorsqu'on décompose le sulfazite de potasse par la chaleur ou par l'action d'un acide, l'azote paraît avoir une certaine tendance à se dégager à l'état de deutoxyde d'azote ou d'acide hypoazotique; dans le groupement qui constitue l'acide sulfazeux, l'acide azoteux n'est donc pas encore détruit; il peut, du moins, reparaître lorsqu'on décompose le sulfazite de potasse; tandis que, dans les autres sels sulfazotés, on verra qu'à mesure que la proportion de soufre augmente, ce n'est

plus à l'état de deutoxyde d'azote que l'azote se dégage lorsqu'on décompose ces derniers sels sulfazotés, mais toujours à l'état d'ammoniaque.

Le sulfazite de potasse, semblable au sulfazate de potasse, est décomposé lorsqu'on le met en présence des sels métalliques. Il m'a été impossible de retirer l'acide sulfazeux du sulfazite de potasse. J'ai dit, en effet, que ce sel était détruit par les acides les plus faibles, et que l'acide sulfazeux, à l'état de liberté, se décomposait immédiatement en acide sulfurique et en deutoxyde d'azote.

Le groupement $S^3AzH^3O^{12} = 3SO^2, AzO^3, H^3O^3$, auquel je donne le nom d'*acide sulfazeux*, ne peut donc exister qu'en présence de 3 équivalents de potasse; il se détruit lorsqu'on enlève au sel une certaine quantité de base, ou qu'on essaye de remplacer la potasse par une base moins énergique.

Je n'ai pu me procurer jusqu'à présent qu'une petite quantité de sulfazite de potasse; elle ne m'a pas permis d'examiner avec détail l'action que l'eau froide exerce à la longue sur lui.

Je me suis assuré cependant que l'eau le décompose et paraît produire un nouveau sel sulfazoté. Tout me porte à croire que le sulfazite de potasse se dédouble dans l'eau de la manière suivante :

$$2(S^3AzH^3O^{12}, 3KO) = S^2AzH^3O^{10}, 3KO + S^4AzH^3O^{14}, 3KO;$$

il se formerait, comme on le voit dans ce cas, du sulfazate de potasse $S^4AzH^3O^{14}, 3KO$, et un nouveau sel, $S^2AzH^3O^{10}, 3KO$, qui pourrait être représenté par $2SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO$, qui contiendrait donc un acide sulfazoté formé par la combinaison de 2 équivalents d'acide sulfureux, 1 équivalent d'acide azoteux et 3 équivalents d'eau. Cet acide serait le second acide de la série que j'ai établie au commencement de ce Mémoire.

MÉTASULFAZOTATE DE POTASSE.

J'ai donné le nom *métasulfazotate de potasse* à un sel que l'on produit souvent en faisant passer de l'acide sulfureux dans une dissolution d'azotite de potasse moyennement concentrée. Il arrive un moment où la liqueur se prend en une gelée transparente entièrement semblable à de l'empois ou bien à du pectate de potasse.

On peut aussi former du métasulfazotate de potasse en soumettant à l'ébullition une dissolution de sulfazate de potasse; la liqueur se prend en gelée par le refroidissement et laisse déposer du métasulfazotate de potasse.

Lorsqu'on mélange des dissolutions de sulfazate et de sulfazite de potasse, on donne souvent naissance à du métasulfazotate de potasse.

Ce sel diffère beaucoup, par ses propriétés physiques, des sels qui ont été examinés précédemment; il n'est pas cristallisable et jouit de la propriété de faire prendre en masse une grande quantité d'eau; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le comprime fortement, il forme une masse transparente qui ressemble tout à fait à de la cire.

Ce sel a été analysé par les procédés ordinaires; il a donné les résultats suivants :

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel	1,000	Sel	0,665
SO^3,KO	0,773	SO^3,KO	0,522
KO	0,4179	KO	0,282
d'où 41,79 p. 100 de potasse.		d'où 42,40 p. 100 de potasse.	

III.		IV.	
Sel	0,500	Sel	0,193
SO^3,KO	0,396	SO^3,KO	0,153
KO	0,214	KO	0,0827
d'où 42,80 p. 100 de potasse.		d'où 42,84 p. 100 de potasse.	

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel	0,387	Sel	0,387
SO^3,BaO	0,470	SO^3, BaO	0,471
Soufre	0,0648	d'où 16,74 p. 100 de soufre.	
d'où 16,74 p. 100 de soufre.			

Détermination de l'hydrogène.

Sel	0,500
Eau	0,045
Hydrogène	0,005

d'où 1,00 p. 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

Sel	1gr,000
Azote corrigé	38cc,00
En poids	0gr,0481

d'où 4,81 pour 100 d'azote.

Il résulte des analyses précédentes que le métasulfazotate de potasse peut être représenté par la formule

$$S^7Az^2H^8O^{28}, 6KO,$$

qui, elle-même, peut être décomposée en

$$S^4AzH^3O^{14}, 3KO + S^3AzH^3O^{12}, 3KO + 2HO.$$

Le métasulfazotate peut donc être considéré comme un sel double qui résulte de la combinaison d'équivalents égaux de sulfazite et de sulfazate de potasse. Ces deux sels ont pris, en se combinant, deux équivalents d'eau. En admettant la formule précédente, la théorie donne les nombres suivants :

Soufre	17,16
Azote	4,31
Hydrogène	1,21
Oxygène	34,17
Potasse	43,15
	100,00

Quelques expériences semblent indiquer que le métasulfazotate de potasse est un sel double formé par la combinaison du sulfazite et du sulfazate de potasse. En effet, le métasulfazotate de potasse se produit, comme je l'ai dit, en mélangeant deux dissolutions de sulfazate et de sulfazite de potasse. Il présente, en outre, toutes les propriétés des sels qui l'ont engendré.

Lorsqu'on le traite par des acides faibles, il dégage du deutoxyde d'azote comme le sulfazite de potasse.

Quand on le met en contact avec l'eau et qu'on élève la température du liquide, il se décompose en sulfazite et en *sulfazotate de* potasse.

Le métasulfazotate de potasse éprouve une décomposition assez curieuse lorsqu'on le chauffe. Si l'on met dans une étuve des plaques transparentes de ce sel, à la température de 50 ou 60 degrés, on voit le métasulfazotate se transformer en une infinité de cristaux parfaitement définis de sulfazotate de potasse basique, et il s'écoule un liquide qui contient du sulfazite de potasse.

Aussi le métasulfazotate de potasse n'a-t-il jamais pu être desséché que dans le vide.

Ce sel est décomposé complétement par une température de 250 degrés; il se transforme en sulfate de potasse, dégage de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux.

Les sels métalliques détruisent le métasulfazotate de potasse.

Il m'a été impossible d'isoler l'acide métasulfazotique; cet acide se décompose immédiatement en acide sulfurique et en deutoxyde d'azote.

Telles sont les principales propriétés du métasulfazotate de potasse, que l'on peut considérer soit comme un sel sulfazoté particulier, soit comme un sel double.

Je prouverai, dans la suite de ce Mémoire, que d'autres sels sulfazotés peuvent aussi s'unir entre eux et former des sels doubles semblables au métasulfazotate de potasse, et qui, lorsqu'on les fait dissoudre dans l'eau, régénèrent les sels qui les ont produits.

Les composés qui précèdent ont été placés en tête de ce travail pour conserver aux faits leur ordre naturel. Je devais, en effet, parler d'abord des sels sulfazotés qui se forment en premier lieu, lorsqu'un azotite est soumis à l'action de l'acide sulfureux, et dont, par conséquent, les molécules sont les plus simples. Mais si j'avais dû étudier les sels sulfazotés d'après leur importance chimique, et faire connaître immédiatement les corps qui, par l'ensemble de leurs propriétés, donnent l'idée la plus nette d'un sel sulfazoté, je n'aurais certainement pas mis en première ligne le sulfazite et le sulfazate de potasse, dont la préparation est difficile, qui ne

peuvent être purifiés qu'incomplétement, parce que l'eau les décompose. Les réactions de ces sels se trouvent en outre fort limitées, par la présence d'un excès d'alcali qui est indispensable à leur existence, et qui empêche d'examiner les phénomènes de double décomposition que produisent ces sels lorsqu'on les met en contact avec les autres sels métalliques.

Les composés qu'il me reste à faire connaître maintenant jouissent, au contraire, de propriétés qui rendent leur étude plus facile.

Ils se déposent de leur dissolution en cristaux volumineux qui, par la régularité de leurs formes, rappellent les plus beaux sels de la chimie; on peut les faire dissoudre à plusieurs reprises dans l'eau sans les décomposer.

Le sel que je vais décrire ici, sous le nom de *sulfazotate de potasse basique*, est peut-être un des plus importants de toute la série des sels sulfazotés, à cause de sa production facile, et surtout par le nombre de nouveaux sels qu'il peut former lorsqu'on le soumet à l'action des réactifs. J'examinerai donc ses propriétés avec détail.

SULFAZOTATE DE POTASSE BASIQUE.

Le sulfazotate de potasse basique prend naissance dans un grand nombre de circonstances. Nous avons déjà vu qu'il se forme lorsqu'on met dans l'eau les deux sels précédents, c'est-à-dire le sulfazate et le sulfazotate de potasse; ces sels se dédoublent en sulfazite, qui reste dans la dissolution, et en sulfazotate basique, qui se dépose en cristallisant. Comme la décomposition de ces sels se fait lentement, c'est ordinairement dans cette circonstance que se forment les plus beaux cristaux de sulfazotate de potasse basique.

Mais lorsqu'on veut obtenir une grande quantité de sulfazotate de potasse basique, il faut produire ce sel par l'action directe de l'acide sulfureux sur un azotite; le procédé que je vais donner m'a permis souvent de préparer en peu de temps plus de 1 kilogramme de sulfazotate de potasse basique.

Je commence par former un azotite de potasse par la méthode que j'ai indiquée précédemment; je fais passer ensuite dans sa dissolution, concentrée et rendue fortement alcaline, assez d'acide sulfureux pour que la liqueur laisse déposer du sulfazate de potasse, bien reconnaissable à sa grande solubilité dans l'eau pure, à son insolubilité dans une liqueur alcaline, et à son aspect soyeux.

A ce moment, j'ajoute dans la liqueur la quantité d'eau strictement nécessaire pour dissoudre le sulfazate de potasse, et je continue à faire passer de l'acide sulfureux, en ayant le soin de maintenir la liqueur fortement alcaline; la dissolution s'échauffe considérablement; elle se trouble bientôt, et laisse déposer des cristaux durs et brillants de sulfazotate de potasse basique, et qui sont souvent assez abondants pour faire prendre la liqueur en masse. Pour purifier le sulfazotate de potasse basique ainsi obtenu, je le fais cristalliser à plusieurs reprises dans une liqueur qui contient de la potasse; sans cette précaution, le sulfazotate de potasse se décomposerait en partie.

Le sulfazotate de potasse basique est blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; sa saveur est légèrement caustique. Il exerce sur les réactifs colorés une réaction très-sensiblement alcaline. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, qui sont souvent volumineux.

Il est beaucoup plus stable que les sels précédents; il peut supporter une température de 140 degrés sans se décomposer. L'eau n'agit que lentement sur lui, comme je le prouverai plus loin.

Il a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel	1,394	Sel	1,047
SO^3, KO	1,003	SO^3, KO	0,750
Potasse	0,542	Potasse	0,405
d'où 38,88 p. 100 de potasse.		d'où 38,68 p. 100 de potasse.	

III.		IV.	
Sel	0,490	Sel	0,340
SO^3, KO	0,347	SO^3, KO	0,242
Potasse	0,187	KO	0,130
d'où 38,17 p. 100 de potasse.		d'où 38,23 p. 100 de potasse.	

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel	0,915	Sel	0,855
SO^3, BaO	1,473	SO^3, BaO	1,374
Soufre	0,203	Soufre	0,189
d'où 22,18 p. 100 de soufre.		d'où 22,10 p. 100 de soufre.	

III.		IV.	
Sel	0,905	Sel	0,914
SO^3, BaO	1,453	SO^3, BaO	1,462
Soufre	0,200	Soufre	0,201
d'où 22,09 p. 100 de soufre.		d'où 21,99 p. 100 de soufre.	

V.		VI.	
Sel	1,000	Sel	1,640
SO^3, BaO	1,625	SO^3, BaO	2,652
Soufre	0,224	Soufre	0,366
d'où 22,41 p. 100 de soufre.		d'où 22,32 p. 100 de soufre.	

VII.		VIII.	
Sel	0,500	Sel	0,500
SO^3, BaO	0,799	SO^3, BaO	0,809
Soufre	0,110	Soufre	0,111
d'où 22,00 p. 100 de soufre.		d'où 22,22 p. 100 de soufre.	

IX.	
Sel	0,500
SO^3, BaO	0,812
d'où 22,30 p. 100 de soufre.	

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel	1,223	Sel	0,970
Eau	0,074	Eau	0,072
Hydrogène	0,00822	Hydrogène	0,008
d'où 0,67 p. 100 d'hydrogène.		d'où 0,82 p. 100 d'hydrogène.	

III.		IV.	
Sel	0,811	Sel	0,897
Eau	0,060	Eau	0,060
Hydrogène	0,006	d'où 0,79 p. 100 d'hydrogène.	
d'où 0,82 p. 100 d'hydrogène.			

V.		VI.	
Sel	0,500	Sel	0,500
Eau	0,040	Eau	0,044
d'où 0,88 p. 100 d'hydrogène.		d'où 0,97 p. 100 d'hydrogène.	

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel	1gr,000	Sel	1gr,000
Azote corrigé	37cc,00	Azote corrigé	33cc,70
d'où 4,69 p. 100 d'azote.		d'où 4,27 p. 100 d'azote.	

III.

Sel	1gr,604
Azote corrigé	56cc,09

d'où 4,49 p. 100 d'azote.

En calculant, d'après les nombres précédents, la formule de sulfazotate de potasse basique, on reconnaît que ce sel peut être représenté par $S^5AzH^3O^{16}, 3KO$.

La théorie donne les nombres suivants :

Soufre	21,89
Azote	3,85
Hydrogène	0,81
Oxygène	34,91
Potasse	38,54
	100,00

Si l'on rapproche la formule du sulfazotate de potasse de celle qui représente le sulfazate $S^4AzH^3O^{14}, 3KO$, on voit que ces deux sels ne diffèrent que par 1 équivalent d'acide sulfureux. Ce rapport de composition se trouve confirmé par l'expérience ; car on a vu précédemment le sulfazate de potasse se transformer en sulfazotate de potasse, sous l'influence de l'acide sulfureux.

Le sulfazotate de potasse basique contient un acide que je nomme *acide sulfazotique*, et qui peut être représenté par 5 équivalents d'acide sulfureux, 1 équivalent d'acide azoteux et 3 équivalents d'eau. En effet,

$$S^5AzH^3O^{16}, 3KO = 5SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

J'examinerai maintenant les propriétés du sulfazotate de potasse basique. Mais comme les réactions de ce sel sont très-

nombreuses, et que chacune, prise en particulier, donne naissance en quelque sorte à une nouvelle classe de sels; l'étude de ce corps demande à être faite avec beaucoup d'ordre, et je consacrerai un chapitre particulier à l'examen de chaque réaction du sulfazotate de potasse basique.

Action de la chaleur sur le sulfazotate de potasse basique.

Lorsqu'on chauffe le sulfazotate de potasse basique dans une étuve, on voit que, jusqu'à 140 degrés, les cristaux conservent leur transparence et ne perdent pas de leur poids; mais entre 140 et 160 degrés, ils se ternissent et commencent à se décomposer. Le sel, chauffé à la température de 200 degrés environ, dégage des vapeurs rutilantes de l'acide sulfureux et du sulfite d'ammoniaque, et laisse toujours un résidu de sulfate acide de potasse. Cette décomposition du sulfazotate par la chaleur, se fait d'une manière brusque; elle rappelle, jusqu'à un certain point, celle des carbazotates ou des indigotates.

Action des acides sur le sulfazotate de potasse basique.

Tous les acides décomposent le sulfazotate de potasse basique; mais les produits de cette réaction varient avec la concentration et l'énergie des acides que l'on emploie.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution chaude de sulfazotate de potasse basique, des acides concentrés, les éléments de l'acide sulfazotique se dissocient; il se dégage alors du deutoxyde d'azote.

Mais les phénomènes sont différents lorsqu'on fait réagir sur des dissolutions de sulfazotate de potasse basique des acides énergiques très-dilués, ou bien des acides faibles.

Dans ce cas, les acides prennent une partie de la base et transforment le sulfazotate de potasse basique en un nouveau sel que je nomme *sulfazotate neutre de potasse*.

J'ai examiné successivement l'action des différents acides sur le sulfazotate de potasse basique, et j'indiquerai les résultats que m'a présentés cette réaction.

Lorsqu'on fait passer dans une dissolution de sulfazotate de potasse basique de l'acide carbonique, l'acide est absorbé lentement ; la liqueur, au bout d'un certain temps, laisse déposer de beaux cristaux de sulfazotate de potasse neutre. Cette décomposition est assez lente, car il faut environ deux ou trois heures pour transformer complétement en sulfazotate neutre de potasse 30 grammes de sulfazotate de potasse basique.

L'acide sulfhydrique agit comme l'acide carbonique, peut-être avec un peu plus de rapidité, et transforme le sulfazotate basique en sulfazotate neutre. J'avais pensé que cet acide pourrait peut-être produire un sel particulier, en entrant lui-même dans la molécule de l'acide sulfazoté. Mais l'acide sulfhydrique se comporte comme un autre acide, donne naissance à du sulfazotate neutre, et forme du sulfure de potassium, avec une partie de la base contenue dans le sulfazotate de potasse basique.

Les acides sulfureux et chlorhydrique, employés en proportion convenable, produisent aussi du sulfazotate de potasse neutre, en réagissant sur le sulfazotate basique ; mais un excès de ces acides décompose le sel neutre : il en est de même de l'acide sulfurique qui, à l'état concentré, dégage du deutoxyde d'azote, mais qui, en dissolution très-étendue, forme du sulfazotate neutre de potasse.

L'acide azotique décompose immédiatement le sulfazotate de potasse basique, ne produit pas de sulfazotate neutre, et transforme complétement le soufre du sulfazotate en acide sulfurique ; l'azote du sel se dégage en grande partie à l'état de gaz rutilant.

Mais de tous les acides, celui que j'ai employé avec le plus d'avantage pour préparer le sulfazotate de potasse neutre, est l'acide acétique.

Une dissolution de sulfazotate de potasse basique, traitée par un léger excès d'acide acétique, laisse presque immédiatement déposer une abondante cristallisation de sulfazotate de potasse neutre.

Il est cependant une précaution importante à prendre dans cette préparation : si la dissolution du sulfazotate de potasse basique a été faite à chaud, on doit laisser refroidir la liqueur et ne verser l'acide acétique que lorsqu'elle commence à cristalliser ; car si l'on ajoutait de l'acide acétique dans une dissolution bouillante de sulfazotate de potasse basique, il se ferait une vive effervescence de deutoxyde d'azote, que rien ne pourrait arrêter, et le sel serait complétement décomposé en sulfate de potasse et sulfate d'ammoniaque.

SULFAZOTATE DE POTASSE NEUTRE.

Ce sel prend naissance dans plusieurs circonstances que j'ai fait connaître en partie dans le chapitre précédent ; je résumerai ici les principales :

1°. On obtient le sulfazotate neutre de potasse en traitant le sulfazotate de potasse basique par un acide faible ou par un acide énergique convenablement étendu.

2°. Lorsqu'on soumet le sulfazotate de potasse basique à l'action de quelques sels, et principalement de l'acétate de plomb ou du chlorure de barium, il se précipite des sels doubles de potasse et de plomb, de potasse et de baryte, dont je donnerai plus loin la composition ; et il reste dans la liqueur du sulfazotate de potasse neutre.

3°. Ce sel s'obtient encore en faisant arriver de l'acide sulfureux dans de l'azotite de potasse ; si la liqueur est concentrée et très-alcaline, c'est du sulfazotate de potasse basique qui se forme ; lorsque la liqueur est étendue, c'est le sel neutre qui se précipite.

4°. On peut enfin transformer le sulfazotate de potasse basique en sel neutre, en faisant bouillir une dissolution de

sel basique et arrêtant l'ébullition au moment où le sel devient acide.

Le sulfazotate neutre de potasse est blanc, moins soluble dans l'eau que le sel basique; il est insoluble dans l'alcool; il cristallise avec une régularité remarquable; on l'obtient en octaèdres allongés; il diffère des sels sulfazotés qui ont été examinés précédemment, en ce qu'il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés; sa saveur est à peine appréciable. Soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel	0,431	Sel	0,300
SO^3,KO	0,231	SO^3,KO	0,160
KO	0,125	KO	0,086
d'où 29,00 p. 100 de potasse.		d'où 28,08 p. 100 de potasse.	

III.	
Sel	0,508
SO^3,KO	0,271
KO	0,146
d'où 28,73 pour 100 de potasse.	

Détermination du soufre.

Sel	0,500
SO^3,BaO	0,880
KO	0,121
d'où 24,2 pour 100 de soufre.	

Détermination de l'hydrogène.

I.		I.	
Sel	0,500	Sel	0,500
Eau	0,080	Eau	0,088
Hydrogène	0,0088	Hydrogène	0,0097
d'où 1,76 p. 100 d'hydrogène.		d'où 1,94 p. 100 d'hydrogène.	

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel	1gr,000	Sel	1gr,000
Azote corrigé	35cc,7	Azote	36cc,1
d'où 4,526 p. 100 d'azote.		d'où 4,577 p. 100 d'azote.	

III.		IV.	
Sel	$1^{gr},000$	Sel	$1^{gr},000$
Azote corrigé	$36^{cc},1$	Azote corrigé	$35^{cc},6$

d'où 4,577 p. 100 d'azote. d'où 4,513 p. 100 d'azote.

Il résulte des analyses précédentes, que le sulfazotate neutre de potasse peut être représenté par cette formule :

$$S^5AzH^3O^{16},2KO,2HO.$$

La théorie donne :

Soufre	23,81
Azote	4,19
Hydrogène	1,47
Potasse	27,90
Oxygène	42,63
	100,00

On voit donc que ce sel ne diffère du sulfazotate de potasse basique que par 1 équivalent de base qui se trouve remplacé par 2 équivalents d'eau. Il est très-probable que un de ces équivalents d'eau joue le rôle de base, et que l'autre équivalent doit être considéré comme de l'eau de cristallisation.

Il est, du reste, très-facile de transformer le sulfazotate neutre de potasse en sulfazotate basique : lorsqu'on met ce sel en contact avec un excès d'alcali, il s'échauffe fortement, perd sa transparence et se transforme immédiatement en sulfazotate de potasse basique.

Le sel obtenu en traitant le sulfazotate neutre de potasse par un excès d'alcali, a toutes les propriétés du sulfazotate de potasse basique, et présente exactement la même forme cristalline; j'ai voulu cependant constater cette identité par l'analyse, et j'ai déterminé la potasse et le soufre d'un sel basique préparé en traitant le sulfazotate de potasse neutre par un excès de potasse. Je citerai ici les résultats de cette analyse :

Détermination de la potasse.

Sel	0,345
SO^3,KO	0,241
KO	0,130

d'où 37,6 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

Sel	0,365
SO^3, BaO..............	0,568
Soufre.................	0,078

d'où 21,8 pour 100 de soufre.

La composition théorique du sulfazotate de potasse basique donne 21,8 pour 100 de soufre et 38,54 pour 100 de potasse.

Ainsi l'acide sulfazotique peut se combiner avec la potasse en deux proportions, pour former un sel basique qui contient 1 équivalent de potasse; et un sel neutre qui est formé de 1 équivalent d'acide, 2 équivalents de potasse et 2 équivalents d'eau.

La composition des deux sulfazotates de potasse est établie par l'analyse et confirmée par l'expérience, puisque le sulfazotate de potasse basique se transforme en sulfazotate neutre lorsqu'on le traite par un acide faible, et que le sulfazotate de potasse neutre revient à l'état de sel basique sous l'influence d'un excès de potasse. Cette expérience m'a paru importante, car il existe de si faibles différences entre les nombres qui représentent la composition en centièmes des sels sulfazotés, que j'ai toujours été heureux de confirmer mes analyses par des réactions.

Je dois faire remarquer ici que les mots de *sels neutres* et *sels basiques* ne sont employés que pour indiquer la réaction des deux sulfazotates de potasse : on pourrait soutenir, avec tout autant de raison, que le sel que je nomme basique est le sel neutre, et que le sel neutre est un sel acide. J'ai nommé *sel neutre* celui qui n'exerce aucune action sur les réactifs colorés, et *sel basique* celui qui présente une réaction alcaline.

Les considérations si intéressantes que l'on doit à M. Chevreul sur la neutralité des sels, trouvent ici leur application.

Le sulfazotate neutre de potasse, chauffé à 200 degrés, se décompose comme tous les sels sulfazotés, en donnant naissance à du sulfate de potasse, à de l'acide sulfureux et à de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le décompose beaucoup plus rapidement que le sulfazotate basique. Il devient, dans ce cas, immédiatement acide, et se transforme en bisulfate de potasse et en un nouveau sel sulfazoté.

Les cristaux de sulfazotate neutre de potasse ne se conservent pas, même dans un flacon hermétiquement bouché; ils deviennent, au bout de quelques jours, opaques, et éprouvent une décomposition fort curieuse, qui sera examinée avec détail plus loin.

Le sulfazotate neutre de potasse ne précipite pas les sels neutres de plomb, les sels de baryte, les sels d'argent; il diffère sous ce rapport du sulfazotate de potasse basique, qui dans ces différentes circonstances forme des sels doubles peu solubles dans l'eau.

Lorsqu'on mélange du sulfazotate neutre de potasse avec une des dissolutions métalliques que je viens de citer, et que l'on évapore la liqueur, les deux sels cristallisent séparément.

Les acides faibles ou les acides énergiques étendus n'exercent à froid aucune action sur le sulfazotate neutre de potasse; mais, sous l'influence de la chaleur, ils décomposent complétement ce sel et dégagent du deutoxyde d'azote.

L'acide azotique, même étendu, réagit sur le sulfazotate neutre de potasse, et transforme le soufre qu'il contient en acide sulfurique.

Le chlore exerce la même action oxydante.

Telles sont les principales propriétés du sel qui prend naissance lorsqu'on décompose le sulfazotate de potasse basique par un acide étendu. J'examinerai maintenant les autres sels qui sont produits par le sulfazotate de potasse basique.

Action des sels métalliques sur le sulfazotate de potasse basique.

Presque tous les sels métalliques forment d'abondants précipités dans la dissolution de sulfazotate de potasse basique. J'ai essayé de purifier ces sels par différentes métho-

des ; je les ai ensuite soumis à des analyses nombreuses. Mes résultats n'ont présenté entre eux aucune concordance. Cela démontre que ces sels éprouvent une décomposition partielle, pendant les lavages qui sont nécessaires pour les purifier.

Ces précipités sont, en général, solubles dans un excès de sel sulfazoté ou de sel métallique, et correspondent par leur composition au sulfazotate de potasse basique, comme je m'en suis assuré par des expériences approximatives. En étudiant cependant avec soin les différentes circonstances de production des sulfazotates insolubles, j'ai pu en préparer quelques-uns qui m'ont présenté des caractères certains de pureté et me permettaient d'en faire l'analyse avec assurance.

Lorsqu'on verse en effet, dans une dissolution concentrée et chaude de sulfazotate de potasse basique, de l'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité floconneux qui se redissout dans un excès de sulfazotate. En ajoutant ainsi le sel de plomb goutte à goutte, la liqueur se trouble tout à coup, et laisse déposer un sel de plomb cristallisé dont je vais décrire les principales propriétés.

Sulfazotate de potasse et de plomb cristallin.

Ce sel se prépare, comme je l'ai dit précédemment, en traitant une dissolution chaude de sulfazotate de potasse basique par de l'acétate neutre de plomb. L'acétate de plomb tribasique, versé avec précaution dans du sulfazotate de potasse basique, peut aussi donner naissance au même sel. Il est blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Une ébullition dans l'eau le décompose. Il se détruit brusquement par la chaleur, comme tous les sels sulfazotés, dégage des vapeurs rutilantes et de l'acide sulfureux, et laisse un résidu de sulfates de plomb et de potasse. Le chlore transforme rapidement le sulfazotate de plomb et de potasse en sulfates de plomb et de potasse. L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel.................	0,405	Sel................	0,563
SO^3,KO..............	0,194	SO^3,KO	0,270
KO.................	0,104	KO................	0,145
d'où 25,91 p. 100 de potasse.		d'où 25,75 p. 100 de potasse	

Détermination de l'oxyde de plomb.

I.		II.	
Sel.................	0,460	Sel................	0,717
SO^3, PbO...........	0,192	SO^3, PbO...........	0,300
PbO	0,140	PbO...............	0,220
d'où 30,6 p. 100 d'oxyde de plomb.		d'où 30,6 p. 100 d'oxyde de plomb.	

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel	0,660	Sel................	0,647
SO^3, PbO............	0,963	SO^3, PbO	0,964
Soufre..............	0,102	Soufre.............	0,102
d'où 15,9 pour 100 de soufre.		d'où 15,7 pour 100 de soufre.	

III.		IV.	
Sel.................	0,647	Sel................	0,442
SO^3,PbO...........	0,965	SO^3,PbO...........	0,640
d'où 15,7 p. 100 de soufre.		Soufre..............	0,0678
		d'où 15,3 p. 100 de soufre.	

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel...............	1,500	Sel	1,500
Eau.................	0,057	Eau................	0,052
Hydrogène...........	0,0063	Hydrogène	0,0065
d'où 0,42 p. 100 d'hydrogène.		d'où 0,43 p. 100 d'hydrogène.	

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel...............	$1^{gr},000$	Sel...............	$1^{gr},500$
Azote corrigé......	$28^{cc},1$	Azote corrigé......	$40^{cc},5$
En poids..........	$0^{gr},0356$	En poids	$0^{gr},0513$
d'où 3,56 pour 100 d'azote.		d'où 3,4 pour 100 d'azote.	

En représentant ce sel par la formule

$$2(S^6AzH^3O^{16})6KO,3PbO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre....................	14,31
Azote......................	2,52
Hydrogène................	0,53
Potasse....................	25,16
Oxyde de plomb...........	29,84
Oxygène..................	27,44
	100,00

On voit par l'analyse précédente que le sel de plomb dont j'ai donné la composition est un sel double qui doit être considéré comme un sel plus basique que le sulfazotate de potasse qui lui a donné naissance, puisque 2 équivalents d'acide sulfazotique se trouvent combinés à 9 équivalents de base; tandis que, dans le sulfazotate de potasse basique, la même quantité d'acide est saturée par 6 équivalents de potasse.

Si la formule du sulfazotate double de plomb et de potasse, telle que je viens de la donner, est exacte, il est évident que ce sel, en se précipitant, doit produire de l'acide acétique libre; et comme cet acide se trouve en présence d'un excès de sulfazotate de potasse basique, il doit former du sulfazotate de potasse neutre. Ce fait s'est trouvé confirmé de la manière la plus nette par l'expérience. Si, en effet, on verse dans un excès de sulfazotate de potasse basique de l'acétate de plomb, le sulfazotate double de plomb et de potasse se précipite, et il reste dans la liqueur du sulfazotate neutre de potasse, que l'on peut obtenir en beaux cristaux. Je donne même ce procédé comme assez avantageux pour préparer du sulfazotate neutre de potasse. La réaction de l'acétate neutre de plomb sur le sulfazotate de potasse basique peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{5(S^5AzH^3O^{16}, 3KO)}_{\text{Sulfazotate de potasse.}} + \underbrace{3(C^4H^3O^3, PbO)}_{\text{Acétate de plomb.}} + 2HO = \underbrace{3(C^4H^3O^3, KO)}_{\text{Acétate de potasse.}}$$

$$+ \underbrace{2(S^5AzH^3O^{16})6KO, 3PbO}_{\text{Sulfazotate de potasse et de plomb.}} + \underbrace{3(S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 2HO)}_{\text{Sulfazotate neutre de potasse.}}.$$

Un excès d'acétate neutre de plomb ne trouble pas la li-

queur, parce que le sulfazotate de potasse neutre, comme je l'ai dit précédemment, n'est pas précipité par ce réactif.

Sulfazotate de potasse et de baryte.

Le sulfazotate de potasse basique, traité par un sel de baryte soluble, donne naissance à un sel blanc, gélatineux au moment de sa production, et qui devient cristallin quand on chauffe légèrement la liqueur dans laquelle il s'est précipité; en filtrant l'eau-mère et en la faisant évaporer convenablement, on obtient, comme dans le cas précédent, une abondante cristallisation de sulfazotate neutre de potasse. Cette expérience démontre déjà que les sels de baryte, en réagissant sur le sulfazotate de potasse basique, donnent naissance à un sel comparable au sel de plomb qui a été examiné dans le chapitre précédent..

Le sel de baryte insoluble doit être lavé et desséché rapidement, parce que l'eau le décompose.

Je me suis contenté de déterminer les trois éléments qui devaient fixer la composition de ce sel, c'est-à-dire le soufre, la potasse et la baryte. Je citerai les détails de cette analyse.

Détermination de la potasse.

Sel	0,544
SO^3, KO	0,140
Potasse	0,0757

d'où 13,91 pour 100 de potasse.

Détermination de la baryte.

I.		II.	
Sel	0,538	Sel	0,489
SO^3, BaO	0,363	SO^3, BaO	0,335
BaO	0,238	BaO	0,220

d'où 44,23 pour 100 de baryte. — d'où 44,9 pour 100 de baryte.

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel	0,500	Sel	0,500
SO^3, BaO	0,576	SO^3, BaO	0,577
Soufre	0,079		

d'où 15,8 pour 100 de soufre. — d'où 15,8 pour 100 de soufre.

III.

Sel	0,487
SO^3, BaO..	0,562
Soufre	0,077

d'où 15,8 pour 100 de soufre.

En représentant ce sel par la formule

$$2(S^6AzH^2O^{16})6BaO,3KO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre	15,29
Azote	2,69
Hydrogène	0,57
Potasse	13,45
Baryte	43,65
Oxygène	24,35
	100,00

On voit que ce sel correspond exactement au sulfazotate de plomb et de potasse cristallin; le rapport entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène des bases est le même dans les deux sels.

L'eau de baryte forme dans le sulfazotate de potasse basique un précipité; j'espérais obtenir ainsi un sulfazotate de baryte sans potasse; mais le sel, soumis à l'analyse, a présenté la même composition que celui qui se produit avec le sel de baryte.

Action du sulfazotate de potasse basique sur les sels de strontiane et les autres sels métalliques.

Par une particularité assez remarquable, l'eau de strontiane ou les sels de strontiane ne forment aucun précipité dans le sulfazotate de potasse basique. Je proposerai donc ce sel comme un réactif pouvant servir à distinguer les sels de strontiane des sels de baryte; il me paraît plus sensible que l'acide hydrofluosilicique.

Les sels de chaux ne précipitent pas le sulfazotate de potasse basique.

Les autres sels métalliques, tels que les sels de manganèse, de fer, de cuivre, etc., forment des précipités d'oxydes mé-

talliques, et le sulfazotate de potasse basique se trouve ramené à l'état de sulfazotate neutre.

Quant à l'azotate d'argent, il exerce sur le sulfazotate de potasse une réaction toute particulière qui sera examinée plus loin.

Le sous-acétate de plomb précipite le sulfazotate neutre de potasse, et forme un sel blanc insoluble, qui se décompose lentement par l'eau et dont la purification est par cela même fort difficile.

Cependant, dans plusieurs analyses, ce sel a présenté une composition qui permet de le représenter par la formule

$$S^5AzH^3O^{16},5PbO,KO.$$

En comparant ce sel aux autres sulfazotates, on doit le considérer comme un sel basique. Lorsqu'on verse dans une dissolution de sulfazotate de potasse basique du sous-acétate de plomb, on obtient un mélange de sulfazotate double de potasse et de plomb cristallin, dont la composition a été donnée précédemment, et de sel basique dont je viens de parler en dernier lieu.

Telles sont les principales propriétés des sels qui prennent naissance lorsqu'on met du sulfazotate de potasse en présence des dissolutions métalliques.

J'arrive maintenant à un des points les plus intéressants de ce travail; je veux parler de la décomposition que l'eau fait éprouver aux deux sulfazotates de potasse.

Décomposition spontanée des deux sulfazotates de potasse; action de l'eau sur ces sels.

Lorsque le sulfazotate de potasse basique est parfaitement sec, il peut se conserver pendant deux ou trois mois sans altération; mais, [illegible] de ce temps, les cristaux perdent peu à peu leur t[illegible] et deviennent friables et farineux. Si on les [illegible] cette époque, on reconnaît qu'ils sont deven[illegible] acides; ils ont donc éprouvé

une décomposition, car leur réaction était primitivement alcaline.

Cette modification, qui est lente, comme je l'ai dit, lorsqu'on opère avec du sulfazotate de potasse basique, est beaucoup plus rapide avec le sulfazotate de potasse neutre. En quelques jours seulement ce sel est complétement décomposé.

Je dois faire ressortir d'abord cette métamorphose singulière du sulfazotate de potasse:

Il est bien curieux, en effet, de voir un corps dont les éléments sont pendant deux ou trois mois dans un état d'équilibre stable, se décomposer spontanément sans causes apparentes, pour constituer de nouveaux groupements. Ce fait n'est pas cependant sans analogie.

On cite dans la chimie organique quelques corps qui se décomposent de la même manière : ainsi, l'éther azoteux peut être souvent conservé pendant longtemps sans s'altérer dans des flacons bouchés; mais souvent aussi l'on voit cet éther se décomposer brusquement au bout de quelques jours et dégager abondamment du deutoxyde d'azote.

J'ai vu se détruire ainsi, dans le cours de mon travail, les plus beaux cristaux de sulfazotate de potasse, que je voulais conserver comme échantillons.

L'eau chaude peut aussi décomposer les sulfazotates de potasse. Lorsqu'on fait bouillir, en effet, une dissolution de sulfazotate de potasse basique, ce sel se transforme d'abord en sel neutre qui devient lui-même immédiatement acide.

Cette métamorphose est lente, lorsqu'on opère avec du sulfazotate de potasse basique; elle est en quelque sorte instantanée lorsque c'est une dissolution de sel neutre que l'on fait bouillir. Je dirai même qu'il faut employer des précautions toutes particulières pour dissoudre le sulfazotate neutre de potasse dans l'eau chaude, sans le décomposer en partie.

Comme les produits de la décomposition des deux sulfazotates de potasse par l'eau sont de même nature, et que

le sel neutre se modifie plus facilement que le sel basique, je me contenterai d'examiner ici l'action de l'eau sur le sulfazotate neutre de potasse.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfazotate neutre de potasse, j'ai dit qu'en très-peu de temps elle devenait fortement acide. Si, à ce moment, on examine la liqueur, on reconnaît qu'elle contient du sulfate acide de potasse et, de plus, un sel sulfazoté nouveau.

Il m'était impossible de séparer ces deux sels par voie de cristallisation, car ils sont également solubles; j'ai dû chercher à faire passer leurs acides sur d'autres bases.

Après bien des tentatives infructueuses, je suis parvenu enfin à isoler non-seulement le sel sulfazoté nouveau qui s'est produit dans l'action de l'eau sur les sulfazotates, mais encore l'acide qu'il contient: cette partie de mon travail m'a présenté de grandes difficultés; mais j'en ai été amplement dédommagé par la variété de réactions de la nouvelle classe de sels que j'ai découverte.

Lorsque le sulfazotate de potasse neutre a été rendu fortement acide par une ébullition de quelques minutes, ou que ses cristaux sont devenus opaques et friables par une décomposition spontanée, je traite la dissolution acide par de l'ammoniaque, de manière à saturer la liqueur, et je précipite l'acide sulfurique au moyen d'un excès de chlorure de barium, qui n'agit pas sur le nouveau sel sulfazoté.

Si alors on ajoute dans la liqueur de l'eau de baryte, on voit immédiatement se précipiter un sel blanc cristallisé, formé par la combinaison de la baryte avec un nouvel acide sulfazoté, que je nomme *acide sulfazidique*.

Ce sel de baryte est insoluble dans l'eau froide, et peut être lavé à plusieurs reprises. En le décomposant par l'acide sulfurique, on obtient de l'acide sulfazidique qui se combine ensuite avec les différentes bases.

ACIDE SULFAZIDIQUE ET SULFAZIDATES.

L'acide sulfazidique s'obtient en décomposant le sulfazidate de baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique. Cet acide a une saveur franchement acide; il rougit fortement la teinture de tournesol, à la manière des acides énergiques : il est soluble dans l'eau en toutes proportions, et ne cristallise pas. Il m'a été impossible, jusqu'à présent, de l'analyser à l'état isolé; mais j'ai déterminé sa composition dans les sulfazidates de potasse et de baryte. Or, il résulte de mes analyses que cet acide, à l'état anhydre, peut être représenté par la formule suivante :

$$S^2 Az H^2 O^7.$$

Cette composition va permettre d'expliquer quelques-unes des réactions caractéristiques de cet acide.

Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il se décompose en dégageant de l'oxygène, et se transforme en bisulfate d'ammoniaque. Or, si nous supposons que dans cette expérience 1 équivalent d'eau réagit sur l'acide sulfazidique, il devient facile d'expliquer sa transformation en bisulfate d'ammoniaque, qui est accompagnée d'un dégagement d'oxygène. En effet,

$$S^2 Az H^2 O^7 + HO = 2SO^3, Az H^3, HO + O.$$

Lorsque cette décomposition se fait lentement, l'oxygène ne se dégage pas, et se combine avec l'eau pour constituer de l'eau oxygénée.

La réaction la plus remarquable de l'acide sulfazidique est la suivante :

Quand on jette du peroxyde de manganèse en poudre dans de l'acide sulfazidique même très-faible, cet oxyde se dissout immédiatement dans l'acide en produisant une vive effervescence d'oxygène, et la liqueur contient un sel de manganèse au minimum.

Cette propriété est, comme on le voit, bien caractéristique, car les acides les plus énergiques ne dégagent dans

aucun cas, à froid, l'oxygène du peroxyde de manganèse. Je ne connais que l'eau oxygénée acide qui, d'après les belles expériences de M. Thenard, agisse sur le peroxyde de manganèse comme l'acide sulfazidique.

J'examinerai maintenant les propriétés de quelques sulfazidates.

Sulfazidate de potasse.

Ce sel se prépare en saturant exactement de l'acide sulfazidique par de la potasse.

Il cristallise en belles lames hexagonales d'une grande régularité.

Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Les cristaux de ce sel chauffés dans un tube se décomposent en laissant un résidu de bisulfate de potasse; il se dégage en outre des vapeurs ammoniacales et de l'oxygène. Soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante:

Détermination du soufre.

Sel..............	0,320
SO^3, BaO..........	0,510
Soufre............	0,070

d'où 21,75 pour 100 de soufre.

Détermination de la potasse.

Sel..............	0,105
SO^3, KO........	0,061
KO.............	0,0329

d'où 31,33 pour 100 de potasse.

Détermination de l'hydrogène.

Sel..............	0,672
Eau.............	0,097
Hydrogène........	0,0107

d'où 1,5 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

Sel............	$0^{gr},200$
Azote..........	15^{cc} corrigé de la température, de la pression et de la tension de la vapeur d'eau.
En poids......	$0^{gr},019$

d'où 9,5 pour 100 d'azote.

En représentant le sulfazidate de potasse par la formule

$$S^2AzH^3O^7, KO,$$

la théorie donne :

Soufre...............	21,10
Azote	9,31
Hydrogène...........	1,96
Potasse..............	30,94
Oxygène.............	36,69
	100,00

Le sulfazidate de potasse réduit immédiatement les sels d'argent, de cuivre et d'or.

Lorsqu'on le fait chauffer avec un excès d'alcali, il dégage de l'ammoniaque et de l'oxygène dont j'ai constaté, par l'analyse, la pureté absolue.

Semblable à l'eau oxygénée, le sulfazidate de potasse peut être décomposé sous l'influence des corps divisés qui n'agissent évidemment que par leur présence. Lorsqu'on prend des cristaux de sulfazidate de potasse, qu'on les fait dissoudre dans de l'eau froide, ou mieux dans de l'eau tiède, et qu'on met cette dissolution en contact avec du peroxyde de manganèse, il se produit une vive effervescence d'oxygène.

L'acide sulfazidique et les sulfazidates doivent donc être placés à côté de l'eau oxygénée, du polysulfure d'hydrogène, des nitrosulfates de M. Pelouze, etc.. C'est ainsi que s'augmente chaque jour cette classe de corps dont l'eau oxygénée est le type, et dont M. Thenard avait prédit l'importance.

La composition du sulfazidate de potasse telle que je viens de la donner, permet de comprendre parfaitement la décomposition que le sulfazotate neutre de potasse éprouve dans l'eau, et de l'interpréter par une formule :

$$S^5 Az H^3 O^{16}, 2KO, 2HO = 3SO^3, KO, 2HO + S^2 Az H^3 O^7, KO.$$

On voit que, dans cette réaction remarquable, le sulfazotate neutre de potasse peut, sans l'intervention d'un autre

corps, en réagissant sur ses propres éléments, se transformer en sulfate acide de potasse et en sulfazidate de potasse.

Aussi cette modification peut-elle, comme je l'ai dit, s'opérer dans des flacons bouchés.

Il serait peut-être difficile de trouver en chimie une métamorphose plus curieuse que celle du sulfazotate de potasse.

Je ferai remarquer aussi que la formule de l'acide sulfazidique est intéressante au point de vue théorique. Elle peut être représentée par

$$S^2O^7 + AzH^3,$$

c'est-à-dire par une combinaison d'ammoniaque anhydre et d'un acide plus oxygéné que l'acide sulfurique. Or, je viens de prouver que l'acide sulfazidique se décompose dans toutes les circonstances, en oxygène, en acide sulfurique et en ammoniaque; ce qui semblerait confirmer la formule

$$S^2O^7, AzH^3,$$

si des réactions pouvaient faire connaître le groupement moléculaire des corps composés; ce que je n'ai jamais admis.

J'ai formé les sulfazidates de soude et d'ammoniaque en saturant l'acide sulfazidique par ces deux bases; mais je n'ai pas réussi à les faire cristalliser.

Les sulfazidates solubles ne forment pas, en général, de précipité dans les sels métalliques; mais, lorsqu'on traite leur dissolution par de l'eau de baryte, on obtient le sel de baryte cristallin qui a servi à la préparation des autres sulfazidates.

Sulfazidate de baryte.

Ce sel est blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau; placé sur un papier de tournesol rouge et humide, il exerce une réaction alcaline. Lorsqu'on le chauffe dans un tube, il fuse vivement, laisse un résidu de sulfate de baryte, et dégage de l'oxygène et des vapeurs ammoniacales. Ce sel *est formé* par la combinaison de 1 équivalent d'acide sulf-

azidique et 2 équivalents de baryte; il a pour formule

$$S^2 Az H^2 O^7 2Ba O.$$

Je le considère donc comme un sel bibasique.

Telles sont les propriétés des nouveaux sels qui prennent naissance lorsqu'on laisse décomposer spontanément ou qu'on traite par l'eau les sulfazotates de potasse.

Les sulfazidates diffèrent essentiellement des sels qui avaient été examinés précédemment, en ce que leur acide a pu être isolé, et combiné alors avec d'autres bases; ce qu'il avait été impossible de faire jusqu'alors avec les autres acides sulfazotés. Cette stabilité de l'acide sulfazidique tient probablement à la simplicité de sa constitution; on a vu, en effet, que son équivalent est beaucoup plus léger que ceux des autres acides sulfazotés.

Action des corps oxydants sur les sulfazotates de potasse.

L'analogie que présentent les sels sulfazotés avec les corps organiques m'avait fait penser que les agents d'oxydation pourraient peut-être modifier les sels sulfazotés, et donner naissance à de nouveaux composés. C'est dans ce but que j'ai fait agir sur eux l'acide azotique et le chlore. J'ai reconnu que, dans ce cas, la réaction était en quelque sorte trop énergique, car elle déterminait toujours une décomposition complète de l'acide sulfazoté, et le transformait en ammoniaque, en deutoxyde d'azote et en acide sulfurique.

Mais les phénomènes sont différents lorsqu'on traite un sel sulfazoté par un corps qui cède lentement son oxygène, comme un oxyde métallique d'une réduction facile. Alors la réaction est lente, ses produits sont successifs, et peuvent être facilement isolés.

Je parlerai ici de l'action de l'acide plombique (oxyde puce), ou de l'oxyde d'argent sur les deux sulfazotates de potasse.

Lorsqu'on traite une dissolution de sulfazotate basique

ou de sel neutre par de l'oxyde d'argent, la liqueur s'échauffe légèrement, et l'oxyde métallique se trouve immédiatement réduit.

La dissolution, d'incolore qu'elle était d'abord, prend une couleur d'un bleu violet magnifique, qui rappelle les nuances les plus riches de certaines matières colorantes violettes, ou celles du permanganate de potasse.

La réaction est exactement la même lorsqu'on verse une dissolution de sulfazotate de potasse sur de l'acide plombique; dans ce cas seulement, elle est un peu plus lente.

J'ai vu souvent des dissolutions concentrées de sulfazotate de potasse basique, que l'on soumettait à l'influence d'une faible proportion de chlore, prendre aussi une coloration violette.

J'ai cru, pendant longtemps, qu'il me serait impossible d'isoler le corps qui colorait les liqueurs en violet, parce que la plus faible élévation de température, la présence des acides, des substances organiques, déterminaient immédiatement sa décomposition.

Je suis parvenu cependant à reconnaître que c'était un sel sulfazoté qui, dans les expériences précédentes, donnait aux liqueurs leur coloration violette; j'ai pu l'isoler et étudier ses principales propriétés.

J'ai donné à ce nouveau sel sulfazoté le nom de *sulfazilate de potasse*.

SULFAZILATE DE POTASSE.

Lorsqu'on verse à froid sur de l'oxyde d'argent une dissolution de sulfazotate de potasse neutre, on obtient, comme je l'ai dit précédemment, une liqueur d'une coloration violette très-intense; si l'on décante alors, afin de séparer l'argent réduit, on ne tarde pas à voir la liqueur abandonner, en se déc[illegible] une cristallisation abondante d'un sel jaune qui p[illegible] l'éclat de l'iodure de plomb; c'est le sulfazil[illegible]

Ce nouveau sel présente des propriétés fort remarquables ; il diffère, sous tous les rapports, des autres sels sulfazotés.

Le sulfazilate de potasse est jaune, il cristallise en belles aiguilles brillantes ; il est à peine soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau tiède ; sa dissolution est d'une belle teinte violette, et laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles jaunes ; il est insoluble dans l'alcool. Avant d'examiner les autres propriétés de ce sel, je donnerai immédiatement sa composition.

Détermination du soufre.

Sel...........	0,293
SO^3, BaO.........	0,500
Soufre...........	0,069

d'où 23,5 pour 100 de soufre.

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel...........	0,181	Sel...........	0,162
SO^3, KO......	0,114	SO^3, KO......	0,102
KO..........	0,061	KO..........	0,055
d'où 33,7 pour 100 de potasse.		d'où 33,9 pour 100 de potasse.	

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel..........	0,500	Sel..........	0,500
Eau..........	0,030	Eau..........	0,026
Hydrogène....	0,0033	Hydrogène....	0,00289
d'où 0,66 pour 100 d'hydrogène.		d'où 0,57 pour 100 d'hydrogène.	

Détermination de l'azote.

Sel..................	$1^{gr},000$
Azote corrigé.........	$40^{cc},00$

d'où 5,07 pour 100 d'azote.

Les nombres précédents conduisent à la formule

$$S^4 Az H O^{12}, 2KO;$$

en calculant, d'après cette formule, la composition en centièmes du sulfazilate de potasse, on a :

Soufre..............	22,51
Potasse	33,01
Azote..............	4,95
Hydrogène..........	0,35
Oxygène............	39,18
	100,00

Je ne chercherai pas ici à expliquer définitivement la production du sulfazilate de potasse, car ce sel n'est pas le seul qui se produise lorsque le sulfazotate de potasse est soumis à l'action de l'oxyde d'argent : je ferai cependant remarquer qu'il existe une relation assez simple entre le sulfazotate de potasse et le sulfazilate.

En effet, le sulfazotate neutre de potasse est représenté, comme on le sait, par la formule

$$S^5 Az H^3 O^{16}, 2KO, 2HO.$$

Or, on peut admettre que, sous l'influence de 1 équivalent d'oxygène donné par l'oxyde d'argent, le sulfazotate de potasse perd 1 équivalent d'acide sulfurique et 3 équivalents d'eau pour former du sulfazilate de potasse; ce qu'indique la formule suivante :

$$S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 3HO + AgO = Ag + SO^3, 4HO + S^4AzHO^{12}, 2KO.$$

J'ai souvent constaté la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur qui laisse déposer le sulfazilate de potasse.

Le sulfazilate de potasse est un sel fort peu stable et qui peut être en quelque sorte comparé, sous ce rapport, au manganate de potasse, au ferrate de potasse, etc.

Lorsqu'on chauffe du sulfazilate de potasse dans un tube de verre, à une température assez basse, il fait entendre une sorte d'explosion et se transforme en bisulfate de potasse en dégageant des vapeurs ammoniacales.

Si l'on fait bouillir sa dissolution, elle se décolore immédiatement, devient fortement acide, se change en sulfate de potasse, en sulfate d'ammoniaque, et dégage de l'oxy-

gène; une partie de cet oxygène est souvent retenue par l'eau et produit de l'eau oxygénée.

La présence des alcalis donne de la stabilité au sulfazilate de potasse.

Les substances organiques le décomposent rapidement et le décolorent.

Lorsqu'on met une dissolution de sulfazilate de potasse en contact avec la peau, elle produit immédiatement cette odeur désagréable et caractéristique que donnent, dans la même circonstance, le ferrate et le manganate de potasse.

La sulfazilate de potasse se décompose spontanément dans des flacons bouchés, il dégage du deutoxyde d'azote; exposé à l'air, il devient rapidement acide en perdant sa couleur jaune.

L'acide sulfazilique n'a pu être isolé, car tous les acides décomposent immédiatement le sulfazilate de potasse en donnant naissance à des vapeurs rutilantes et de l'oxygène.

Le sulfazilate de potasse ne produit pas, par double décomposition, des sels insolubles qui correspondent à l'acide sulfazilique; les précipités qui se forment, dans ce cas, ne sont pas colorés et se trouvent décomposés par les lavages.

Le sulfazilate de potasse n'est pas, comme je l'ai déjà dit, le seul sel qui se forme dans la réaction des oxydes d'argent et de plomb sur les sulfazotates de potasse. Lorsqu'on fait réagir, en effet, sur ces sels un excès d'oxyde métallique, et qu'on facilite la réaction en portant la liqueur à l'ébullition, le sulfazilate de potasse qui prend d'abord naissance est complétement détruit, la liqueur se décolore, et, lorsqu'on l'amène à un état de concentration convenable, elle abandonne des cristaux parfaitement blancs, remarquables par leur belle cristallisation. Le sel qui prend naissance dans ce cas est nouveau. Je lui ai donné le nom de *métasulfazilate de potasse*.

MÉTASULFAZILATE DE POTASSE.

Ce sel est le produit de l'action finale de l'oxyde d'argent ou de l'acide plombique sur le sulfazotate neutre ou le sulfazotate basique de potasse.

Il est blanc, très-soluble dans l'eau, et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux de la plus grande régularité. Je considère ce sel comme le plus beau de tous les sels sulfazotés. Sa saveur est presque nulle; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel...........	0,489	Sel...........	0,362
SO^3, KO......	0,307	SO^3, KO......	0,226
KO...........	0,166	KO...........	0,122

d'où 33,9 pour 100 de potasse. d'où 33,6 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel...........	0,462	Sel...........	0,522
SO^3, BaO.....	0,792	SO^3, BaO......	0,885
Soufre........	0,109	Soufre........	0,122

d'où 23,5 pour 100 de soufre. d'où 23,3 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel...........	0,500	Sel...........	0,500
Eau..........	0,056	Eau..........	0,050
Hydrogène....	0,00625		

d'où 1,2 pour 100 d'hydrogène. d'où 1,11 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel...........	1gr,000	Sel..........	1gr,000
Azote corrigé.	27cc,00.	Azote corrigé.	28cc,00.

d'où 3,42 pour 100 d'azote. d'où 3,549 pour 100 d'azote.

On peut, d'après ces analyses, représenter le métasulfazi-

late de potasse par la formule

$$S^6AzH^3O^{20}, 3KO.$$

En calculant, d'après cette formule, la composition en centièmes du métasulfazilate de potasse, on a les nombres suivants :

Soufre	23,24
Azote	3,41
Hydrogène	0,72
Potasse	34,09
Oxygène	38,54
	100,00

Après avoir établi la composition des deux sels qui prennent naissance dans la réaction de l'oxyde d'argent sur le sulfazotate de potasse, il devient facile d'interpréter cette réaction par une formule :

$$\underbrace{2(S^3AzH^2O^{16}, 3KO)}_{\text{Sulfazotate de potasse basique.}} + 2AgO = \underbrace{S^6AzH^3O^{20}, 3KO}_{\text{Métasulfazilate de potasse.}}$$
$$+ \underbrace{S^4AzHO^{12}, 2KO + KO, 2HO}_{\text{Sulfazilate de potasse.}} + 2Ag.$$

On voit que l'oxyde d'argent a cédé 2 équivalents d'oxygène au sulfazotate de potasse basique, pour former le sulfazilate et le métasulfazilate de potasse.

Le métasulfazilate de potasse est d'une grande fixité ; l'eau bouillante ne le décompose que lentement ; semblable aux autres sels sulfazotés, il se transforme, lorsqu'on le chauffe, en sulfate acide de potasse et dégage des vapeurs ammoniacales. Il est isomorphe avec le sulfazotate de potasse basique ; aussi, dans sa préparation, éprouve-t-on souvent les plus grandes difficultés à le séparer de ce sel ; on est obligé de faire bouillir ses cristaux pendant longtemps, avec un excès d'acide plombique, pour décomposer tout le sulfazotate.

Les acides ne paraissent exercer aucune action sur le métasulfazilate de potasse ; lorsqu'on le traite par l'acide hydrofluosilicique, on isole l'acide métasulfazilique, qui peut exister à l'état libre pendant quelques instants, mais qui

se décompose bientôt, à la manière des acides sulfazotés précédents, en formant de l'acide sulfurique, du sulfate d'ammoniaque et de l'oxygène.

L'acide azotique ne réagit pas sur le métasulfazilate de potasse : ce corps est le premier des sels sulfazotés qui ne soit pas décomposé par l'acide azotique ; on retrouvera ce caractère dans quelques sels qui seront examinés plus loin.

Les sels métalliques ne forment pas, en général, de précipités dans une dissolution de métasulfazotate de potasse ; le sous-acétate de plomb est le seul sel qui le précipite abondamment pour produire un sel double basique, qui se décompose dans l'eau.

Pour terminer l'étude des différents sels qui dérivent du sulfazotate de potasse, il me reste à parler d'un dernier sel qui peut être considéré comme une combinaison de sulfazite de potasse et de sulfazotate de potasse basique, et que j'ai nommé *métasulfazotate de potasse*.

MÉTASULFAZOTATE DE POTASSE.

Lorsqu'on veut préparer du sulfazotate de potasse basique, en faisant passer de l'acide sulfureux dans de l'azotate de potasse, il arrive souvent que la liqueur laisse déposer un sel en paillettes peu résistantes ; ce sel est du métasulfazotate : il se produit encore par le mélange de deux dissolutions de sulfazotate et de sulfazite de potasse.

Le métasulfazotate de potasse est très-soluble dans l'eau ; sa réaction est fortement alcaline, il n'est stable que dans une liqueur alcaline ; il donne dans l'eau pure du sulfazite et du sulfazotate de potasse basique : ces deux sels se décomposent ensuite, comme il a été dit précédemment.

Les acides exercent sur le métasulfazotate de potasse une action qui permet [illegible] ce sel du sulfazotate de potasse basique avec [illegible] rait le confondre.

Lorsqu'on le tr[illegible] un acide même étendu, *il produit* à froid [illegible] zote ; et l'on se rappelle

que, dans les mêmes circonstances, le sulfazotate de potasse n'est pas décomposé.

Je ne parlerai pas ici de l'action des différents réactifs sur le métasulfazotate de potasse, car ce sel se comporte, dans tous les cas, comme une combinaison de sulfazite et de sulfazotate de potasse; et les propriétés de ces deux sels ont été données avec détail précédemment.

Le métasulfazotate de potasse a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

Sel....................	0,500
Sulfate de potasse.......	0,375
Potasse................	0,202

d'où 40,4 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

Sel....................	0,500
SO^3, BaO..............	0,375
Soufre.................	0,093

d'où 18,6 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

Sel....................	0,500
Eau....................	0,057

d'où 1,2 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

Sel....................	0^{gr},500
Azote corrigé..........	14^{cc},00
En poids...............	0^{gr},01775

d'où 3,5 pour 100 d'azote.

Ces nombres conduisent à la formule

$$S^6Az^2H^6O^{21}, 6KO, 2HO;$$

La théorie donne alors :

Soufre.................	18,94
Azote..................	4,11
Hydrogène..............	1,16
Potasse................	41,15
Oxygène................	34,64
	100,00

La formule du métasulfazotate de potasse peut être écrite ainsi :

$$S^3AzH^3O^{12}, 3KO + S^5AzH^3O^{16}, 3KO + 2HO.$$

On voit donc que ce sel peut être considéré comme une combinaison de sulfazite et de sulfazotate de potasse basique ; en s'unissant, ces deux sels se sont combinés en outre à 2 équivalents d'eau.

Je rappellerai ici que j'ai, dans un chapitre précédent, parlé d'un sel double, le métasulfazate de potasse, qui présente la plus grande analogie avec celui dont il est question ici. Ce sel, en effet, a pour formule

$$S^4AzH^3O^{14}, 3KO + S^4AzH^3O^{14}, 3KO + 2HO ;$$

il est formé par la combinaison du sulfazite et du sulfazate de potasse.

On peut donc dire que le sulfazite de potasse, c'est-à-dire le premier sel cristallisable qui résulte de la réaction de l'acide sulfureux sur un azotite, peut se combiner à d'autres sels sulfazotés pour constituer de véritables sels doubles qui n'existent que dans une liqueur alcaline et qui se désunissent dans l'eau pure.

Telles sont les principales propriétés des différents corps auxquels le sulfazotate de potasse basique peut donner naissance.

Pour résumer ici les propriétés du sulfazotate de potasse, je rappellerai que c'est lui qui produit d'abord, dans son contact avec les acides, le sulfazotate de potasse neutre ; qui se décompose ensuite dans l'eau en abandonnant du bisulfate de potasse pour donner naissance au sulfazidate de potasse ; qui sous l'influence des corps oxydants se transforme en deux nouveaux sels, le sulfazilate et le sulfazidate de potasse ; et qui, en se combin
au sulfazite de potasse, constitue le métasulfazotat

En voyant un
e, sous l'influence de quelques réactifs, un
composés qui sont remar-

quables par la netteté de leurs formes cristallines, par leurs réactions variées, souvent même par leur coloration inattendue, on est tenté de rapprocher, comme je l'ai fait, le corps qui éprouve toutes ces modifications, de ces composés azotés d'origine organique, qui, semblables à l'acide urique, se prêtent à des transformations si variées; et un acide sulfazoté peut être alors comparé à un véritable acide organique dans lequel le soufre remplace le carbone.

Le sulfazotate de potasse n'est pas le dernier sel qui prenne naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse; il en existe un autre que j'ai déjà eu l'occasion de citer dans ce Mémoire et que l'on peut produire avec la plus grande facilité; c'est le *sulfammonate de potasse*. Ce sel, qui vient se placer, par sa composition, à la fin de la série des sels sulfazotés, est cependant le premier que j'aie découvert.

En examinant les propriétés de ce sel, en consultant sa composition, j'ai pensé qu'il n'avait pu se produire immédiatement, et qu'il devait appartenir à une série de composés dont la production précédait celle du sulfammonate de potasse; je fus alors assez heureux pour trouver les sels sulfazotés que j'ai décrits précédemment.

SULFAMMONATE DE POTASSE.

Je commencerai par donner la composition du sulfammonate de potasse, et j'examinerai ensuite les propriétés de ce sel.

Détermination de la potasse.

I.		II.	
Sel...........	0,682	Sel...........	0,577
SO^3, KO......	0,438	SO^3, KO......	0,367
KO...........	0,235	KO...........	0,199
d'où 34,4 pour 100 de potasse.		d'où 34,5 pour 100 de potasse.	
II.		**IV.**	
Sel...........	0,826	Sel...........	0,948
SO^3, KO......	0,521	SO^3, KO......	0,596
KO...........	0,281	KO..........	0,322
d'où 34,0 pour 100 de potasse.		d'où 34,0 pour 100 de potasse.	

V.		VI.	
Sel...........	1,114	Sel...........	0,803
SO^3, KO......	0,707	SO^3, KO......	0,514
KO...........	0,382	KO...........	0,277

d'où 34,3 pour 100 de potasse.   d'où 34,5 pour 100 de potasse.

VII.

Sel........... 0,725
SO^3, KO...... 0,461
KO........... 0,249

d'où 34,5 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel...........	0,800	Sel...........	1,034
SO^3, BaO	1,370	SO^3, BaO......	1,712
Soufre........	0,189	Soufre........	0,236

d'où 23,6 pour 100 de soufre.   d'où 22,8 pour 100 de soufre.

III.		IV.	
Sel...........	0,500	Sel...........	0,500
SO^3, BaO......	0,859	SO^3, BaO.....	0,856
Soufre........	0,118	Soufre........	0,118

d'où 23,6 pour 100 de soufre.   d'où 23,6 pour 100 de soufre.

V.

Sel........... 0,500
SO^3, BaO...... 0,864

d'où 23,8 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel...........	1,039	Sel...........	0,710
Eau	0,115	Eau..........	0,070
Hydrogène....	0,0127	Hydrogène	0,0077

d'où 1,22 pour 100 d'hydrogène.   d'où 1,08 pour 100 d'hydrogène.

III.

Sel........... 0,500
Eau 0,080
Hydrogène..... 0,0088

d'où 1,7 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel...........	1gr,[illegible]	Sel...........	1gr,025
Azote corrigé..	24[illegible]	Azote corrigé..	27cc,00
Azote en poids.	0[illegible]		

d'où 3,03 pour 10[illegible]   d'où 3,3 pour 100 d'azote.

Le sulfammonate de potasse peut, d'après les analyses précédentes, être représenté par la formule

$$S^8 Az H^3 O^{22}, 4KO + 3HO.$$

En calculant d'après cette formule la composition en centièmes du sel, on trouve :

Soufre	23,94
Azote	2,63
Hydrogène	1,11
Potasse	35,10
Oxygène	37,22
	100,00

J'ai mis, dans la formule qui représente le sulfammonate de potasse, 3 équivalents d'eau en dehors du sel, parce que ce composé doit être considéré comme contenant de l'eau de cristallisation. Lorsqu'on chauffe en effet, à 140 degrés, le sulfammonate de potasse desséché dans le vide, il éprouve une perte de poids.

$0^{gr},937$ de sulfammonate de potasse ont perdu 0,047 d'eau; ce qui correspond à 5 pour 100. Or, en admettant que le sel cristallisé perd 3 équivalents d'eau, la théorie donne exactement 5 pour 100. Ainsi, le sulfammonate de potasse anhydre a pour formule

$$S^8 Az H^3 O^{22}, 4KO.$$

En rapprochant cette composition de celle des corps précédents, on reconnaît immédiatement que le sulfammonate de potasse ne diffère des autres sels sulfazotés que par de l'acide sulfureux et de la potasse.

Il deviendra facile alors de comprendre les différents modes de production du sulfammonate de potasse.

Je dirai d'abord que ce sel prend naissance lorsqu'on met en contact des dissolutions d'azotite et de sulfite de potasse; il se précipite immédiatement en belles aiguilles soyeuses. Ce mode de reproduction du sulfammonate de

potasse me paraît présenter de l'intérêt au point de vue de la statique chimique.

Il démontre, en effet, que, dans le mélange de deux qui sels peuvent exercer une action l'un sur l'autre, outre les phénomènes qui ont été examinés avec tant de soin par Berthollet, et qui résultent de l'échange réciproque des acides et des bases, il peut s'en présenter d'autres d'un ordre entièrement différent, et qui proviennent de l'action des acides les uns sur les autres.

Il faut admettre que, lorsqu'on mélange deux sels différents, les acides de ces sels peuvent se réunir pour constituer un acide double, qui produit avec les bases, des phénomènes de précipitation ; c'est ce qui est arrivé dans le mélange de l'azotite et du sulfite de potasse. On aurait cru certainement, à priori, que ces deux sels seraient restés sans action l'un sur l'autre, puisque la base est la même.

Je proposerai donc d'ajouter à la loi de Berthollet la considération suivante : c'est que les précipités qui se forment dans le mélange de deux sels ne résultent pas seulement de l'échange des acides et des bases, mais encore de la production d'acides nouveaux formés par l'union des acides des deux sels, et pouvant donner naissance à des sels peu solubles, en réagissant sur les bases des sels.

Le sulfammonate de potasse peut aussi prendre naissance lorsqu'on mêle du sulfite de potasse avec les sels sulfazotés qui ont été examinés précédemment ; cela se comprend puisque ces sels ne diffèrent du sulfammonate de potasse que par de l'acide sulfureux et de la potasse.

Le métasulfazilate de potasse est le seul qui n'ait pas produit de sulfammonate de potasse dans son mélange avec le sulfite de potasse ; on voit aussi que ce sel ne peut être représenté dans sa composition par du sulfammonate de potasse dont on aurait retranché de l'acide sulfureux et de la potasse.

Lorsque j'ai voulu préparer de grandes quantités de sulf-

ammonate de potasse, j'ai toujours suivi le procédé suivant :

Je forme d'abord de l'azotite de potasse que j'étends d'une quantité d'eau suffisante pour que le sulfazate et le sulfazotate de potasse basique restent en dissolution ; et je fais alors passer avec rapidité un courant d'acide sulfureux dans l'azotite de potasse ; la liqueur se prend bientôt en masse et laisse déposer une abondante cristallisation de sulfammonate de potasse ; ce sel peut être lavé à l'eau froide à plusieurs reprises, car il est, comme je l'ai dit, à peine soluble. On doit le comprimer fortement et le dessécher pendant plusieurs jours sous le vide de la machine pneumatique.

Ce sel présente alors les propriétés suivantes : il est blanc ; sa cristallisation, en aiguilles fines et brillantes, rappelle complétement celle du sulfate de chaux dans l'acide sulfurique.

Il est fort peu soluble dans l'eau froide ; une partie de sulfammonate de potasse exige 50 parties d'eau à 23 degrés pour se dissoudre ; sa solubilité augmente rapidement avec la température. Sa dissolution est insipide et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés.

Chauffé dans un tube, il se décompose comme tous les sels sulfazotés, mais ne dégage pas de vapeurs rutilantes, donne naissance à du sulfate acide de potasse, à de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque.

L'eau exerce sur le sulfammonate de potasse une réaction qui rappelle, jusqu'à un certain point, la décomposition du sulfazotate de potasse dans l'eau.

Lorsqu'on met du sulfammonate de potasse en contact avec de l'eau à 40 ou 50 degrés, il se dissout, et la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles nacrées de sulfammonate de potasse.

Mais, au lieu de faire la dissolution du sel avec les précautions que je viens d'indiquer, c'est-à-dire en ne dépassant pas 40 ou 50 degrés, si l'on élève la température de

l'eau et qu'on la porte à l'ébullition, la liqueur, qui était restée neutre pendant un certain temps, devient tout à coup fortement acide; le sulfammonate de potasse est alors décomposé.

En refroidissant la liqueur au moment où elle est devenue acide, on reconnaît que le sulfammonate de potasse s'est transformé en bisulfate de potasse que l'on retrouve dans les eaux-mères, et qu'il a formé de nouveaux sels azotés que j'examinerai plus loin.

Si, au lieu d'arrêter l'action de l'eau au moment où le sel devient acide, on fait bouillir la liqueur pendant quelques instants, le sulfammonate de potasse se transforme complétement en sulfate acide de potasse ou en sulfate d'ammoniaque, et dégage, en outre, de l'acide sulfureux.

Le sulfammonate peut, comme les sulfazotates de potasse, se décomposer spontanément; en effet, ce sel ne se conserve pas dans des flacons fermés au delà d'un mois; on trouve toujours après ce temps les cristaux de sulfammonate fortement acides; ils ont perdu leur transparence et sont complétement transformés en bisulfate ou en un nouveau sel que j'ai nommé *sulfamidate de potasse;* j'ai dit que le sulfammonate de potasse était un sel hydraté, et qu'il contenait 3 équivalents d'eau; c'est évidemment cette eau qui détermine sa décomposition spontanée.

Le seul moyen de conserver le sulfammonate de potasse est de le laisser en contact avec une liqueur alcaline; dans ce cas, il peut se conserver fort longtemps sans s'altérer. Un excès d'alcali donne une telle fixité au sulfammonate de potasse, qu'on peut faire bouillir ce sel dans une dissolution de potasse sans le décomposer.

Les acides exercent peu d'action sur le sulfammonate de potasse; l'acide hydrofluosilicique, en réagissant sur lui, isole cependant l'acide sulfammonique et précipite la potasse.

Mais il m'a été impossible d'examiner l'acide sulfammonique, même superficiellement, car il se décompose presque

immédiatement en acide sulfurique, en acide sulfureux et en ammoniaque.

L'acide azotique ne cède pas d'oxygène au sulfammonate de potasse, mais détermine seulement la réaction de l'eau sur le sel et le transforme en sulfates de potasse et d'ammoniaque.

Action du sulfammonate de potasse sur les sels métalliques.

Il est assez difficile de préparer des sulfammonates insolubles en précipitant du sulfammonate de potasse par des sels métalliques.

En effet, on se rappelle que le sulfammonate de potasse est à peine soluble à l'eau froide; lorsqu'on traite une dissolution de ce sel par un sel de plomb ou de baryte, on n'obtient pas de précipité, parce que les dissolutions sont trop étendues; il faut donc employer nécessairement des dissolutions chaudes de sulfammonate de potasse; mais cette préparation présente encore des difficultés; car, si l'on veut dissoudre quelques grammes seulement de sulfammonate de potasse dans l'eau, pendant le temps qu'exige cette dissolution, une partie du sel se décompose et devient acide; les sels qui se précipitent ne sont plus alors que des mélanges de sulfates et de sulfammonates. Il faut donc, pour faire des sulfammonates par double décomposition, opérer sur une petite quantité de sulfammonate de potasse qui puisse être dissoute en quelques secondes.

Le sulfammonate de potasse, traité par un sel de baryte, donne un sel cristallin qui est un peu soluble dans l'eau froide. Dans ce sel l'acide sulfammonique est saturé à la fois par la baryte et la potasse.

D'après mes analyses, ce sel aurait pour composition $S^8 AzH^3 O^{22}, 3BaO, KO + 6HO$.

Les sels de plomb forment aussi un sel double de plomb et de potasse. Mais ce sel se décompose avec une rapidité

qui m'a empêché de déterminer exactement sa composition.

Le sulfammonate de potasse n'est pas précipité par les autres sels métalliques.

Sulfammonate d'ammoniaque.

Tous les essais que j'ai tentés pour préparer des sels sulfazotés d'ammoniaque correspondant aux sels de potasse qui ont été examinés avant le sulfammonate, ont été infructueux ; mais j'ai pu produire au contraire, avec facilité, un sel ammoniacal sulfazoté correspondant au sulfammonate de potasse.

Pour former le sulfammonate d'ammoniaque, je commence par préparer de l'azotite d'ammoniaque en faisant arriver, dans de l'ammoniaque placée dans un mélange réfrigérant, l'acide azoteux qui se produit en dissolvant l'amidon dans l'acide azotique. Je traite ensuite ce sel par de l'acide sulfureux en présence d'un grand excès d'ammoniaque; il se précipite, au bout d'un certain temps, des cristaux de sulfammonate d'ammoniaque peu solubles dans une liqueur alcaline.

Ce sel est blanc; il se présente ordinairement sous la forme de plaques cristallines composées de cristaux excessivement petits dont la forme est difficile à déterminer : il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfammonate de potasse; sa dissolution possède une réaction alcaline. Sa saveur est presque nulle. Il a présenté la composition suivante :

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel..........	0,757	Sel..........	0,722
SO^3, BaO......	1,652	SO^3, BaO.....	1,609
Soufre........	0,228	Soufre........	0,221
d'où 30 pour [illegible]	[illegible] oufre.	d'où 30 pour 100 de soufre.	
III.		**IV.**	
Sel..........	[illegible]	Sel..........	0,867
SO^3, BaO.....	[illegible]	[illegible]$)^3$, BaO.....	1,925
Soufre........	[illegible]	[illegible]ufre.......	0,265
d'où 30 pour [illegible]	[illegible]	d'où 30 pour 100 de soufre.	

V.		VI.	
Sel...........	0,867	Sel...........	0,500
SO^3, BaO.....	1,916	SO^3, BaO.....	1,105
Soufre........	0,264	Soufre........	0,152

d'où 30,4 pour 100 de soufre. d'où 30,4 pour 100 de soufre.

VII.

Sel...............	0,500
SO^3, BaO.........	1,106
Soufre............	0,152

d'où 30,4 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel...........	0,797	Sel...........	0,726
Eau..........	0,322	Eau..........	0,274
Hydrogène....	0,035	Hydrogène....	0,0304

d'où 4,4 pour 100 d'hydrogène. d'où 4,1 pour 100 d'hydrogène.

III.		IV.	
Sel...........	0,500	Sel...........	0,300
Eau..........	0,215	Eau..........	0,132

d'où 4,77 pour 100 d'hydrogène. d'où 4,88 pour 100 d'hydrogène.

V.

Sel..................	0,300
Eau.................	0,127

d'où 4,69 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel...........	1^{gr},020	Sel...........	0^{gr},635
Azote corrigé..	129^{cc},0	Azote corrigé..	88^{cc},0
En poids......	0^{gr},1624	En poids......	0^{gr},1115

d'où 15,9 pour 100 d'azote. d'où 17,5 pour 100 d'azote.

III.

Sel................	0^{gr},350
Azote corrigé.......	43^{cc},6
En poids............	0^{gr},05528

d'où 15,7 pour 100 d'azote.

En calculant d'après ces analyses la composition du sulfammonate d'ammoniaque, on trouve que ce sel doit être représenté par la formule

$$S^4AzH^3O^{12}, 4(AzH^3, HO).$$

La théorie donne les nombres suivants :

Soufre	30,18
Azote	16,98
Hydrogène	4,45
Oxygène	48,39
	100,00

On voit que ce sel correspond exactement, pour sa composition, au sulfammonate de potasse qui a pour formule, comme on le sait,

$$S^{8}Az\,H^{2}O^{22},\ 4KO.$$

Le sulfammonate d'ammoniaque n'est pas volatil; il se décompose par la chaleur comme tous les sels sulfazotés, et se transforme en sulfate d'ammoniaque.

L'eau réagit sur ce sel et donne naissance à des phénomènes qui rappellent entièrement ceux qui ont été décrits en traitant de l'action de l'eau sur le sulfammonate de potasse.

Lorsqu'en effet le sulfammonate d'ammoniaque est abandonné à l'air humide, ou mis en contact avec l'eau, il devient assez rapidement acide, éprouve une décomposition partielle en se changeant en bisulfate d'ammoniaque et en un nouveau sel que j'ai nommé *sulfamidate d'ammoniaque*.

Cette décomposition est, en quelque sorte, instantanée lorsqu'on fait chauffer une dissolution de sulfammonate d'ammoniaque. Il est difficile de conserver du sulfammonate d'ammoniaque pur sans qu'au bout d'un certain temps il ne devienne acide; le seul moyen de préserver ce sel de sa décomposition est de le laisser dans une liqueur ammoniacale.

Action du sulfammonate d'ammoniaque sur les sels métalliques.

La solubilité du sulfammonate d'ammoniaque dans l'eau froide m'a permis d'examiner son action sur les sels métalliques.

Lorsqu'on verse une dissolution de sulfammonate d'ammoniaque dans un sel de potasse, il se fait immédiatement

un dépôt cristallin de sulfammonate de potasse à peine soluble dans l'eau froide.

Le sel qui se dépose est toujours en belles aiguilles nacrées, plus brillantes que celles qui se forment directement en faisant arriver de l'acide sulfureux dans un azotite.

Le sulfammonate de potasse a si peu de solubilité dans l'eau froide, que je regarde le sulfammonate d'ammoniaque comme un bon réactif pour indiquer la présence d'un sel de potasse; les sels de soude ne forment, dans ce cas, aucun précipité.

Je me suis assuré que le sel qui se précipite dans l'action du sulfammonate d'ammoniaque sur les sels de potasse n'est pas un sel double; qu'il ne contient pas d'ammoniaque, et qu'il présente la composition du sulfammonate de potasse, telle qu'elle a été donnée précédemment.

Action du sulfammonate d'ammoniaque sur les sels de baryte.

Le sulfammonate d'ammoniaque forme, dans les sels de baryte, un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide, se dissolvant cependant dans un excès d'eau. Ce sel a donné à l'analyse les résultats suivants :

Détermination de la baryte.

	I.		II.
Sel	0,358	Sel	0,368
SO^3, BaO	0,198	SO^3, BaO	0,202
BaO	0,130	BaO	0,132
d'où 36,3 pour 100 de baryte.		d'où 35,9 pour 100 de baryte.	

Détermination du soufre.

	I.		II.
Sel	0,467	Sel	0,867
SO^3, BaO	0,725	SO^3, BaO	1,315
Soufre	0,100	Soufre	0,181
d'où 21,4 pour 100 de soufre.		d'où 20,8 pour 100 de soufre.	

	III.
Sel	1,165
SO^3, BaO	1,791
Soufre	0,247
d'où 21 pour 100 de soufre.	

Les autres éléments de ce sel double n'ont pas été déter-

minés. En représentant le sulfammonate double de baryte et d'ammoniaque par la formule

$$S^8AzH^3O^{19}, 3BaO, AzH^3, HO + 6HO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre...............	20,38
Baryte...............	36,35
Hydrogène............	2,05
Azote................	4,48
Oxygène..............	36,74
	100,00

Ce sel double correspond donc, comme on le voit, aux sulfammonates neutres, puisqu'il contient 4 équivalents de base.

Le sulfammonate de baryte et d'ammoniaque est d'une grande instabilité; lorsqu'on l'a précipité et qu'on cherche à le dessécher, il n'est pas rare de voir ce sel se décomposer tout à coup; l'acide sulfurique libre qui résulte de cette décomposition se combine avec l'eau du sel, dégage de la chaleur; et j'ai vu souvent le papier sur lequel je l'avais posé, être complétement carbonisé; dans cette réaction singulière, le sel sulfammonate fait entendre un sifflement pareil à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau.

L'acétate neutre de plomb n'est pas précipité par le sulfammonate d'ammoniaque bien débarrassé d'un excès d'ammoniaque : il n'en est pas de même de l'acétate de plomb tribasique qui forme immédiatement un précipité blanc volumineux.

Le sel qui se précipite dans ce cas est un sel double de plomb et d'ammoniaque qui contient 66 pour 100 d'oxyde de plomb; ce qui correspond à 6 équivalents d'oxyde de plomb.

Ce sel double n'a pu être soumis qu'à un examen superficiel, car il se décompose facilement pendant les lavages.

Le sulfammonate d'ammoniaque, traité par l'azotate d'argent, donne naissance, après quelques minutes de contact, à un dépôt cristallin de sulfate d'argent, et se trouve alors décomposé complétement.

CORPS QUI RÉSULTENT DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES SULFAMMONATES DE POTASSE ET D'AMMONIAQUE.

Sulfamidate de potasse.

J'ai donné le nom de *sulfamidate de potasse* au sel qui prend naissance dans l'action de l'eau froide ou tiède sur le sulfammonate de potasse.

Pour obtenir le sulfamidate de potasse, je délaye dans l'eau froide du sulfammonate de potasse, et je laisse l'eau réagir sur le sel pendant vingt-quatre ou trente-six heures. Après ce temps, le sel est devenu fortement acide et s'est décomposé en sulfamidate de potasse et en bisulfate de potasse. Le bisulfate de potasse est très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfamidate est fort peu soluble. On peut traiter le mélange des deux sels par l'eau froide, et continuer les lavages du sel insoluble jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus que des traces de bisulfate de potasse.

Le sulfamidate que l'on obtient ainsi ne présente pas d'apparence cristalline et n'est pas encore pur. Je le traite par de l'eau bouillante, qui le dissout : j'ai le soin de refroidir rapidement la dissolution, pour ne pas laisser le sulfamidate de potasse en contact pendant longtemps avec de l'eau bouillante, qui le décomposerait.

La liqueur laisse alors précipiter, en se refroidissant, des petits cristaux brillants de sulfamidate de potasse.

Je donnerai l'analyse de ce sel.

Détermination de la potasse.

I.

Sel	0,707
SO^3, KO	0,482
KO	0,260

d'où 36,7 pour 100 de potasse.

II.

Sel	0,440
SO^3, KO	0,295
KO	0,159

d'où 36,0 pour 100 de potasse.

III.

Sel	0,591
SO^3, KO	0,400
KO	0,217

d'où 36 pour 100 de potasse.

IV.

Sel	0,416
SO^3, KO	0,276
KO	0,149

d'où 35,8 pour 100 de potasse.

V.		VI.	
Sel	0,647	Sel	0,764
SO^3,KO	0,439	SO^3,KO	0,510
KO	0,236	KO	0,276

d'où 36,4 pour 100 de potasse. d'où 36,1 pour 100 de potasse.

VII.

Sel	0,497
SO^3,KO	0,332
KO	0,179

d'où 36,0 pour 100 de potasse.

Détermination du soufre.

I.		II.	
Sel	0,487	Sel	0,404
SO^3,BaO	0,913	SO^3,BaO	0,756
Soufre	0,125	Soufre	0,104

d'où 25,7 pour 100 de soufre. d'où 25,7 pour 100 de soufre.

III.		IV.	
Sel	0,500	Sel	0,500
SO^3,BaO	0,924	SO^3,BaO	0,934
Soufre	0,127	Soufre	0,128

d'où 25,4 pour 100 de soufre. d'où 25,6 pour 100 de soufre.

V.		I.	
Sel	0,500	Sel	0,500
SO^3,BaO	0,923	SO^3,BaO	0,928

d'où 25,3 pour 100 de soufre. d'où 25,4 pour 100 de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.		II.	
Sel	0,577	Sel	0,500
Eau	0,060	Eau	0,043
Hydrogène	0,0066	Hydrogène	0,00477

d'où 1,1 pour 100 d'hydrogène. d'où 0,95 pour 100 d'hydrogène.

III.

Sel	0,500
Eau	0,041
Hydrogène	0,00455

d'où 0,91 pour 100 d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.		II.	
Sel	1gr,765	Sel	1gr,000
Azote corrigé	77cc,00	Azote corrigé	46cc,00
En poids	0gr,09762	En poids	0gr,0583

d'où 5,5 pour 100 d'azote. d'où 5,8 pour 100 d'azote.

III.

Sel	$1^{gr},000$
Azote corrigé	$46^{cc},00$
En poids	$0^{gr},0583$

d'où 5,8 pour 100 d'azote.

En calculant la formule du sulfamidate de potasse d'après les analyses précédentes, on trouve que ce sel peut être représenté par

$$S^4 Az H^3 O^{10}, 2 KO.$$

En admettant cette formule, la théorie donne :

Soufre	25,15
Azote	5,53
Hydrogène	1,17
Potasse	36,87
Oxygène	31,28
	100,00

Si l'on compare la composition du sulfamidate de potasse à celle du sulfammonate $S^8 Az H^3 O^{22}, 4KO$, on voit que le premier sel ne diffère du second que par 2 équivalents de bisulfate de potasse.

Je me suis assuré que le sulfammonate de potasse, mis en contact avec de l'eau froide, ne se transforme pas immédiatement en sulfamidate de potasse. Il commence d'abord par perdre un seul équivalent de bisulfate de potasse, et forme un premier sel qui, d'après quelques analyses, aurait pour formule

$$S^6 Az H^3 O^{16}, 3 KO.$$

Je nommerai ce sel *métasulfammonate de potasse;* mais, comme je n'ai pas encore pu le préparer avec facilité, je me contente de signaler ici sa production, et je remets son étude à un autre Mémoire.

Le sulfamidate de potasse est blanc, encore moins soluble dans l'eau froide que le sulfammonate de potasse ; 1 partie de sulfamidate de potasse exige pour se dissoudre 64 parties d'eau à 23 degrés. Il se dépose de cette dissolution en paillettes brillantes. C'est un des sels sulfazotés les plus stables.

car on peut le faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau sans le décomposer. L'acide azotique paraît être sans action sur lui. Quant à l'acide hydrofluosilicique, il réagit sur le sulfamidate de potasse, précipite la potasse et isole l'acide sulfamidique, qui se transforme presque immédiatement en acide sulfurique, en acide sulfureux et en ammoniaque. La formule suivante représente cette décomposition :

$$S^4 Az H^3 O^{10} = 2SO^3 + 2SO^2 + Az H^3.$$

Le sulfamidate de potasse, chauffé dans un tube, se décompose, comme tous les sels sulfazotés, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque; mais, pendant cette décomposition, il se volatilise toujours un corps jaune, de couleur de soufre, qui, sous l'influence de l'eau, se transforme en sulfate d'ammoniaque. Ce composé me paraît être identique avec le corps jaune que M. Henri Rose a obtenu en faisant agir de l'ammoniaque sur l'acide sulfureux anhydre.

Le sulfamidate de potasse est inaltérable, même à l'air humide; mais, lorsqu'on le maintient pendant quelque temps dans l'eau bouillante, il se décompose de nouveau, devient acide, dégage de l'acide sulfureux, et se transforme alors en sulfates de potasse et d'ammoniaque. On peut donc représenter par le tableau suivant l'action de l'eau sur le sulfammonate de potasse :

	$S^8 Az H^3 O^{22}, 4KO,$	sulfammonate de potasse.
Première action de l'eau..	$S^6 Az H^3 O^{16}, 3KO,$	métasulfammonate de potasse.
Deuxième action de l'eau.	$S^4 Az H^3 O^{10}, 2KO,$	sulfamidate de potasse.
Dernière action de l'eau..	$2SO^3 + 2SO^2 + 2KO + Az H^3.$	

Le métasulfammonate de potasse ne diffère, comme on le voit, du sulfammonate de potasse que par 1 équivalent de bisulfate de potasse qui reste en dissolution dans l'eau, et le métasulfammonate [illegible]tasse perd aussi 1 équivalent de bisulfate de potasse [illegible]nt en sulfamidate.

Comme le sulfa[illegible]se est à peine soluble dans *l'eau, il m'a été di*[illegible] l'action que les sels métal*liques* peuvent ex[illegible] reconnu cependant que,

lorsqu'on le traite par un sel de baryte, il se forme un sel double qui me paraît avoir, sous le rapport de la composition, une grande analogie avec le sel double de baryte que produit le sulfammonate de potasse dans les mêmes circonstances.

Sulfamidate d'ammoniaque.

Lorsque le sulfammonate d'ammoniaque est mis en contact avec l'eau, semblable au sel de potasse correspondant, il éprouve une série de modifications; il perd plusieurs équivalents de bisulfate d'ammoniaque en formant des sels sulfazotés d'ammoniaque, et donne en dernier lieu du bisulfate d'ammoniaque : il m'a été impossible d'isoler les différents sels qui résultent de la décomposition du sulfammonate d'ammoniaque, parce que ces sels sont excessivement solubles dans l'eau et ne peuvent être séparés les uns des autres par voie de cristallisation.

J'ai pu seulement constater que le sulfammonate d'ammoniaque, en se décomposant, donne naissance à un sel correspondant au sulfamidate de potasse.

Si, en effet, on abandonne le sulfammonate d'ammoniaque dans l'eau et qu'on traite cette dissolution par un sel de potasse; on reconnaît que, lorsqu'elle est devenue fortement acide, au lieu de former un précipité cristallin de sulfammonate de potasse, elle donne naissance à un sel grenu presque insoluble dans l'eau froide, qui, soumis à l'analyse, m'a présenté exactement la composition du sulfamidate de potasse; cette expérience démontre donc que le sulfammonate d'ammoniaque, abandonné dans l'eau, se transforme en sulfamidate d'ammoniaque : ce dernier sel précipite même avec plus de facilité les sels de potasse que le sulfammonate d'ammoniaque, parce que le sulfamidate de potasse est moins soluble dans l'eau que le sulfammonate.

Telles sont les propriétés des sels qui prennent naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur les azotites alcalins. Je dirai quelques mots seulement de l'action de l'acide sulfureux sur les autres azotites.

Action de l'acide sulfureux sur les azotites de baryte, de strontiane, de chaux.

Je ne me suis pas contenté, dans ce travail, d'examiner seulement l'action de l'acide sulfureux sur les azotites de potasse et d'ammoniaque, mais j'ai soumis les autres azotites à la même influence.

J'ai déjà dit précédemment que l'azotite de soude ne m'a paru produire, dans aucune circonstance, des sels sulfazotés, lorsqu'on le traite par l'acide sulfureux; je n'ai jamais obtenu, dans ce cas, que des mélanges de sulfites et d'azotites.

Les azotites de baryte et de strontiane produisent, avec l'acide sulfureux, des sels sulfazotés cristallins qui, sous l'influence de la chaleur, donnent naissance à des vapeurs ammoniacales; mais ces sels m'ont paru d'une grande instabilité; je les ai vus se décomposer souvent au sein même de la liqueur qui les produisait; l'insolubilité des sulfates de strontiane et de baryte est une cause qui s'oppose probablement à la stabilité de ces sels sulfazotés.

Quant à l'action de l'acide sulfureux sur l'azotite de chaux, elle m'a paru plus nette que les précédentes; on obtient constamment, dans ce cas, une cristallisation d'un beau sel en aiguilles qui se comporte comme un sel sulfazoté, et qui se décompose brusquement par la chaleur en dégageant de l'ammoniaque.

Je n'ai préparé jusqu'à présent que quelques grammes de ce sel, et il m'a été impossible d'en faire une étude complète.

Les autres azotites métalliques, dans leur contact avec l'acide sulfureux, ne m'ont présenté aucun phénomène digne d'être signalé.

Considérations théoriques sur la constitution des sels sulfazotés.

C'est ici que se termine l'étude des sels sulfazotés qui sont produits par la réunion des acides sulfureux et azoteux en *présence* des bases.

On me permettra maintenant de faire ressortir, en terminant, les conséquences théoriques qui me paraissent résulter de mes recherches.

On distingue deux circonstances bien tranchées dans la combinaison de deux corps entre eux.

Il peut arriver d'abord que les deux corps, en s'unissant, conservent leur groupement primitif et possèdent encore dans leurs combinaisons quelques-unes de leurs propriétés fondamentales. Ce cas se présente ordinairement dans la réaction d'un acide sur une base : le sel qui se produit présente quelques caractères de l'acide et de la base qu'il contient; et l'on admet généralement que la base et l'acide ont conservé leur groupement en se combinant.

Mais lorsque deux corps, qui se combinent, en forment un troisième, dans lequel il est impossible de retrouver quelques-uns des caractères des corps qui l'ont engendré, il faut admettre nécessairement que les molécules primitives ont perdu, en quelque sorte, leur individualité pour donner naissance à des groupements nouveaux.

Ce dernier cas s'observe fréquemment dans la chimie organique; et, pour n'en citer ici qu'un exemple bien connu de tout le monde, je rappellerai la production artificielle de l'urée dans la réaction de l'acide cyanique sur l'ammoniaque.

Ces phénomènes de réunion de deux molécules en une seule sont assez rares en chimie minérale; on ne pourrait citer que quelques combinaisons ammoniacales dans lesquelles le groupement qui constitue l'ammoniaque a complétement disparu.

J'ai essayé de transporter dans la chimie minérale un ordre de réactions dont la chimie organique est depuis longtemps en possession, en démontrant d'une manière évidente que deux acides minéraux, l'acide sulfureux et l'acide azoteux, deuvent se réunir sous l'influence de l'eau et des bases, et former de nouveaux acides qui ne présentent plus les propriétés fondamentales des corps qui les ont engendrés.

Si mes observations s'étendent, comme je n'en doute pas, à d'autres acides minéraux, l'histoire des acides prendra désormais un développement nouveau ; car, à côté des acides binaires, viendront se placer des groupes nombreux d'acides composés, qui seront formés par la réunion des acides à radicaux différents.

Ces nouvelles combinaisons diffèrent essentiellement des acides minéraux connus jusqu'alors : leur molécule est ordinairement quaternaire ; il devient alors impossible de la représenter par la combinaison d'un radical avec l'oxygène ou l'hydrogène.

Il est donc nécessaire de rattacher à une théorie générale une série d'acides dont le nombre, on ne peut en douter, s'augmentera rapidement.

Les considérations théoriques que je vais proposer me paraissent simples ; elles sont, en quelque sorte, l'expression des faits nombreux que j'ai consignés dans ce Mémoire.

On sait que le carbone peut, en se combinant avec l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote, former des corps binaires, ternaires ou quaternaires auxquels on donne le nom de composés organiques.

Je propose d'admettre que d'autres corps simples peuvent, comme le carbone, se combiner avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, et constituer des séries de composés qui viennent, en quelque sorte, faire les pendants des corps organiques.

Ainsi, pour prendre un exemple, le soufre pourra se combiner non-seulement avec l'oxygène et l'hydrogène, comme cela est prouvé depuis longtemps pour former des acides binaires ; mais, en s'unissant à l'hydrogène et à l'azote, il produira encore des acides ternaires et quaternaires que nous comparerons sous tous les rapports aux acides organiques.

Si l'on adopte cette théorie, que je prends l'engagement de développer dans d'autres Mémoires, les acides que j'ai

nommés sulfazotés correspondront alors aux acides organiques azotés : ils sont, comme eux, formés de quatre éléments.

En suivant toujours cette analogie curieuse, on peut même comparer le mode de production des acides sulfazotés à celui des acides azotés organiques.

En effet, comment produit-on dans la chimie organique des acides azotés? c'est, comme on le sait, en traitant un corps organique par un composé oxygéné de l'azote, par de l'acide azotique ou l'acide hypoazotique. Comment ai-je produit les acides sulfazotés? c'est en traitant un sulfite par un composé oxygéné de l'azote, par de l'acide azoteux.

Tous les chimistes savent, en outre, que les corps organiques azotés s'obtiennent avec la plus grande facilité en soumettant certains corps organiques à l'action de l'ammoniaque; nous constaterons encore ici une analogie de plus entre les corps organiques et les corps sulfazotés.

Car je rappellerai que l'ammoniaque peut se combiner avec l'acide sulfureux et l'acide sulfurique anhydre et former des corps quaternaires, bien différents des sels ammoniacaux, que je n'hésite pas à ranger au nombre des corps sulfazotés.

Si ces considérations sont justes, on ne tardera pas à trouver des acides ternaires formés de soufre, d'oxygène et d'hydrogène qui correspondront aux acides organiques ternaires; en ce moment même je recherche si quelques-uns de ces acides découverts récemment, et qui ont été considérés jusqu'ici comme des combinaisons de soufre et d'oxygène, ne retiennent pas de l'hydrogène au nombre de leurs éléments lorsqu'ils sont combinés aux bases.

On voit que ces idées théoriques, que je n'avance ici qu'avec réserve, et qui, du reste, ne m'ont été suggérées qu'après de longues expériences, ouvrent à mes recherches une voie nouvelle et féconde; car elles m'engagent à rechercher l'existence de nouveaux composés, qui devront compléter la série des corps sulfazotés.

Je recherche en ce moment si d'autres corps simples peu-

vent produire des combinaisons quaternaires semblables à celles que j'ai obtenues avec le soufre.

Je ferai connaître, dans un prochain Mémoire, le résultat de ces nouvelles expériences.

Ainsi, pour éviter toute hypothèse sur l'arrangement moléculaire des acides sulfazotés, j'ai considéré ces acides comme formés par un groupement quaternaire de soufre, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Comment ces éléments se trouvent-ils combinés? Doit-on considérer les acides sulfazotés comme des combinaisons d'acide sulfureux avec l'acide azoteux et l'eau, ce qui semblerait résulter de leur mode de production; ou bien faut-il les regarder comme des composés azotés semblables aux amides, comme leur décomposition dans l'eau en sels ammoniacaux pourrait le faire croire?

J'avoue que ces questions me paraissent complétement insolubles dans l'état actuel de la science.

J'ai pensé cependant qu'il ne serait pas sans intérêt de placer, dans le tableau suivant, une série de formules équivalentes qui prouvent que tous les acides sulfazotés peuvent être représentés par un acide du soufre, de l'acide azoteux et de l'eau, ou bien par de l'ammoniaque et une combinaison de soufre et d'oxygène.

J'attache à l'expression de *formules équivalentes* la valeur que M. Chevreul lui a donnée dans les considérations si intéressantes qu'il a publiées à ce sujet dans son Mémoire sur le bleu de Prusse.

Acide sulfazeux........	$S^3AzH^3O^{12} = 3SO^2, AzO^3, 3HO$	$= AzH^3 + 3SO^3 + O^3$,
Acide sulfazique......	$S^4AzH^3O^{14} = 4SO^2, AzO^3, 3HO$	$= AzH^3 + 4SO^3 + O^2$,
Acide sulfazotique.....	$S^5AzH^3O^{16} = 5SO^4, AzO^3, 3HO$	$= AzH^3 + 5SO^3 + O$,
Acide sulfazilique......	$S^4AzH^3O^{12} = 4SO^2, AzO^3, HO$	$=$
Acide métasulfazilique.	$S^6AzH^3O^{20} = 4SO^2, 2SO^3, AzO^3, 3HO$	$= AzH^3 + 6SO^3 + O^2$,
Acide sulfazidique	$S^2AzH^3O^7 = S^2O, AzO^3, 3HO$ (*)	$= AzH^3 + 2SO^3 + O$,
Acide sulfammonique..	$S^8AzH^3O^{22} = 8SO^2 + AzO^3, 3HO$	$= AzH^3 + 6SO^3 + 2SO^2$,
Acide métasulfamidiq..	$S^6AzH^3O^{16} = 4SO^2 + S^2O^2, AzO^3, 3HO$	$= AzH^3, 4SO^3 + 2SO^2$,
Acide sulfammidique..	$S^4AzH^3O^{10} = 2S^2O^2, AzO^3, 3HO$	$= AzH^3, 2SO^3 + 2SO^2$.

(*) Cette formule suppose l'existence d'un acide du soufre inconnu qui aurait pour *composition* S^2O, qui viendrait compléter la série naturelle d'oxydation du soufre.

Ces formules n'indiquent nullement le groupement moléculaire définitif des acides sulfazotés, elles représentent seulement les décompositions que ces acides éprouvent sous l'influence des réactifs.

Avant de résumer les faits principaux qui sont consignés dans ce travail, je désire exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Martin, qui m'a toujours secondé dans ces longues recherches avec le plus grand zèle.

Résumé.

1°. Lorsque les acides sulfureux et azoteux se trouvent en présence d'une base alcaline, ils réagissent sur les éléments de l'eau, et se combinent en différentes proportions pour constituer des acides quaternaires que j'ai nommés *acides sulfazotés*, et qui sont tous formés d'oxygène, de soufre, d'azote et d'hydrogène.

2°. Les acides sulfazotés ne présentent pas les caractères des acides binaires qui leur ont donné naissance. Ils n'ont, en effet, aucune des propriétés des acides, du soufre ou de l'azote. L'hydrogène qu'ils contiennent ne se trouve pas à l'état d'eau; car, dans presque toutes les circonstances où ces acides se décomposent, l'hydrogène se combine avec l'azote et forme de l'ammoniaque.

3°. Les acides sulfazotés existent principalement en combinaison avec les bases. Lorsqu'on cherche à les dégager de leurs combinaisons salines, leurs éléments, qui en présence d'une base constituaient une seule molécule d'acide, se désunissent souvent pour former de l'acide sulfurique et du sulfate d'ammoniaque.

4°. Les acides sulfazotés doivent être considérés en général comme des acides polybasiques. Ils prennent toujours plusieurs équivalents de base pour constituer des sels stables. Presque tous les sels sulfazotés que j'ai analysés dans ce Mémoire étaient formés par 1 équivalent d'acide et 3 équivalents de base. Semblables aux acides polybasiques, les acides

sulfazotés ont une tendance bien décidée à former des sels doubles.

5°. Le premier sel cristallisable qui résulte de l'action de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse a été nommé *sulfazite de potasse;* il a pour formule

$$S^3 Az H^3 O^{12}, 3KO.$$

On peut grouper les éléments de l'acide sulfazoteux de bien des manières différentes; la formule suivante explique le mode de production du sulfazite de potasse :

$$S^3 Az H^3 O^{12}, 3KO = 3SO^2, AzO^3, H^3O^3, 3KO.$$

On peut donc considérer l'acide sulfazoteux comme formé par la réunion de 3 équivalents d'acide sulfureux, de 1 équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau.

6°. Le second sel sulfazoté se forme en traitant le sulfazite par l'acide sulfureux. Je lui ai donné le nom de sulfazate de potasse. Il a pour composition $S^4 Az H^3 O^{14}, 3KO$. En rapprochant cette formule de celle qui représente le sulfazite de potasse, on reconnaît que les acides sulfazeux et sulfazique ne diffèrent que par 1 équivalent d'acide sulfureux.

7°. Le sulfazite et le sulfazate de potasse peuvent se réunir et constituer un sel double que j'ai nommé *métasulfazotate de potasse*, et qui a pour composition

$$S^3 Az H^3 O^{12}, 3KO + S^4 Az H^3 O^{14}, 3KO, 2HO.$$

8°. Le sulfazate de potasse, soumis à l'influence de l'acide sulfureux, absorbe 1 équivalent de cet acide pour former un nouveau sel qui contient un acide que j'ai nommé *acide sulfazotique*, et qui a pour formule

$$S^5 Az H^3 O^{16}.$$

Cet acide peut se combiner avec différentes bases et produit des sels qui sont remarquables par leurs belles formes cristallines. Les sulfazotates que j'ai analysés ont présenté la composition suivante :

Sulfazotate de potasse à réaction basique....	$S^5AzH^8O^{16}, 3KO$,
Sulfazotate de potasse à réaction neutre.....	$S^5AzH^8O^{16}, 2KO, 2HO$,
Sulfazotate de potasse et de plomb cristallin.	$2(S^5AzH^8O^{16})6KO, 3PbO$,
Sulfazotate de potasse et de baryte cristallin..	$2(S^5AzH^8O^{16})6BaO, 3KO$,
Sulfazotate de potasse et de plomb basique..	$S^5AzH^8O^{16}, 5PbO, KO$.

9°. Le sulfazotate de potasse, traité par des corps oxydants faibles, tels que l'oxyde d'argent, l'acide plombique (oxyde puce), éprouve une décomposition complète : il se transforme en deux nouveaux sels sulfazotés ; l'un a été nommé sulfazilate de potasse et a pour formule

$$S^4AzHO^{12}, 2KO,$$

et l'autre a pour composition

$$S^6AzH^3O^{20}, 3KO.$$

J'ai nommé ce second sel *métasulfazilate de potasse*.

Il est très-facile de comprendre l'action de l'oxyde d'argent sur le sulfazotate de potasse ; elle est représentée par l'équation suivante :

$$2(S^5AzH^8O^{16}, 3KO) + 2AgO = S^6AzH^8O^{20}, 3KO + S^4AzHO^{12}, 2KO + KO + 2HO + 2Ag.$$

Le sulfazilate de potasse est à peine soluble dans l'eau, et se précipite immédiatement en belles aiguilles d'un jaune d'or, tandis que le métasulfazilate de potasse reste en dissolution.

10°. Le sulfazilate de potasse est jaune ; il se dissout dans l'eau tiède, en donnant à la liqueur une teinte d'un violet magnifique. Ce sel se décompose sous les mêmes influences que l'eau oxygénée, et fuse comme le carbazotate de potasse lorsqu'on le chauffe légèrement.

11°. Le métasulfazotate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux de la plus grande netteté.

12°. Le sulfazotate de potasse, soumis à l'action de l'eau, se décompose, donne naissance à du sulfate de potasse acide, et forme un nouveau sel sulfazoté, que j'ai nommé

sulfazidate de potasse, et qui est représenté par la formule

$$S^2AzH^3O^7, KO.$$

Les sulfazidates jouissent de propriétés bien caractéristiques : on peut d'abord en retirer l'acide sulfazidique, qui décompose à froid le peroxyde de manganèse, et en dégage l'oxygène avec effervescence. L'acide sulfazidique produit, avec différentes bases, des sels cristallisables qui, semblables à l'eau oxygénée, sont tous décomposés sous l'influence des corps divisés.

13°. Le sulfazotate de potasse basique peut former, avec le sulfazite, un sel double cristallisable, que j'ai nommé *métasulfazotate de potasse*, qui est représenté par la formule suivante :

$$\underbrace{S^8Az^2H^6O^{28}, 6KO, 2HO}_{\text{Métasulfazotate de potasse.}} = \underbrace{S^3AzH^3O^{12}, 3KO}_{\text{Sulfazite de potasse.}} + \underbrace{S^5AzH^3O^{16}, 3KO}_{\text{Sulfazotate de potasse basique.}} + 2HO.$$

14°. Lorsqu'on traite le sulfazotate de potasse par du sulfite de potasse, on obtient un nouveau sel sulfazoté, que j'ai nommé *sulfammonate de potasse*. L'acide sulfammonique a pour composition $S^8AzH^3O^{22}$: il peut se combiner avec différentes bases. Le sel de potasse est à peine soluble dans l'eau, et cristallise en belles aiguilles soyeuses. Les sulfammonates que j'ai analysés sont représentés par les formules suivantes :

Sulfammonate de potasse.............	$S^8AzH^3O^{22}, 4KO, 3HO$,
Sulfammonate de baryte et de potasse..	$S^8AzH^3O^{22}, 3BaO, KO, 6HO$,
Sulfammonate d'ammoniaque.........	$S^8AzH^3O^{22}, 4(AzH^3, HO)$,
Sulfammonate d'ammoniaque et de baryte......	$S^8AzH^3O^{22}, 3BaO, AzH^3, HO, 6HO$.

15°. Le sulfammonate d'ammoniaque est le seul sel sulfazoté d'ammoniaque que l'on puisse produire directement en traitant de l'azotite d'ammoniaque par de l'acide sulfureux; il cristallise avec facilité. Lorsqu'on le traite par un

sel de potasse, il forme immédiatement un précipité de sulfammonate de potasse presque insoluble dans l'eau froide. J'ai proposé ce sel ammoniacal comme un réactif des sels de potasse.

16°. Le sulfammonate de potasse éprouve dans l'eau une série de décompositions successives; sous l'influence de ce liquide, il perd plusieurs équivalents de bisulfate de potasse, et se transforme finalement en sulfate d'ammoniaque et en sulfate de potasse.

Ces modifications sont représentées par les formules suivantes :

	$S^8AzH^3O^{22},4KO$,	sulfammonate de potasse desséché.
Première action de l'eau..	$S^6AzH^3O^{16},3KO+2SO^3,KO$,	
Deuxième action de l'eau..	$S^4AzH^3O^{10},2KO+2SO^3,KO$,	
Dernière action de l'eau...	$2SO^3+2SO^2+AzH^3+2KO$.	

Les sels qui prennent naissance dans l'action de l'eau sur le sulfammonate de potasse sont des sels sulfazotés particuliers.

Le premier, qui a pour composition $S^6AzH^3O^{16}3KO$, a été nommé *métasulfamidate de potasse.*

Le second, $S^4AzH^3O^{10}$, est le sulfamidate de potasse.

On voit donc qu'après avoir introduit dans un acide sulfazoté jusqu'à 8 équivalents de soufre pour former le sulfammonate de potasse, qui paraît être le dernier terme de l'action de l'acide sulfureux sur un azotite, je suis parvenu à détruire successivement la molécule complexe que j'avais produite. Le point de départ est de l'acide sulfureux et de l'acide azoteux, et le produit final devient de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

17°. Le sulfammonate d'ammoniaque paraît éprouver dans l'eau les mêmes phases de décomposition que le sulfammonate de potasse.

18°. Les sels sulfazotés forment en général, avec la baryte, des sels insolubles, et ne précipitent pas les sels de stron-

tiane. Je propose donc les sels sulfazotés solubles, pour distinguer les sels de baryte des sels de strontiane.

19°. Tous les sels sulfazotés sont décomposés par l'eau et se transforment, dans ce cas, en sulfates métalliques et en sulfate d'ammoniaque : c'est là, en quelque sorte, leur caractère générique.

Tel est le résumé d'un travail qui me paraît établir l'existence d'une nouvelle famille de composés chimiques, qui, par leur composition, l'ensemble de leurs propriétés, semblent se placer entre la chimie minérale et la chimie organique, et tendent à rapprocher encore ces deux branches de la science.

RECHERCHES

Sur la composition de l'air dans quelques mines;

PAR M. FÉLIX LEBLANC.

(Communiqué à l'Académie des Sciences, le 14 juillet 1845.)

La composition de l'air des mines n'a fait le sujet que d'un petit nombre des recherches. Parmi les analyses les plus récemment publiées, il faut citer celles de M. Bishop et de M. Moyle. Les premières s'appliquent à des atmosphères contenant de l'hydrogène carboné. Les recherches de M. Moyle s'appliquent à l'air des mines de Cornouailles recueilli dans des circonstances diverses.

Souvent l'éloignement d'un laboratoire de chimie rend les expériences difficiles à tenter, et le transport lointain de l'air, recueilli dans des flacons, laisse des doutes sur la réalité des résultats comme effectivement applicables à l'atmosphère où le flacon a été vidé.

Dans ces derniers temps, plusieurs analyses très-précises ont été exécutées par le procédé de MM. Dumas et Boussingault sur de l'air recueilli à de grandes distances dans des appareils décrits par ces savants. Ces procédés, auxquels il

faut nécessairement avoir recours lorsqu'il s'agit de constater de très-faibles variations dans la composition de l'air, ont pour seul inconvénient d'exiger des appareils volumineux, d'un transport délicat et dispendieux; en outre, l'analyse ne peut être faite que dans un laboratoire de chimie très-complet.

J'ai songé, pendant mon séjour à Poullaouen, à effectuer quelques analyses d'air en volume tant dans la mine de Poullaouen que dans celle d'Huelgoat, à raison de quelques circonstances qui pouvaient d'avance faire prévoir une altération locale prononcée dans l'air de ces mines.

Grâce à l'obligeance amicale avec laquelle M. Pernolet, directeur de l'établissement, s'est prêté à l'accomplissement du désir que j'avais exprimé, j'ai pu effectuer une série d'analyses dans des limites de précision suffisante pour le but que je me proposais. Quelques-unes de ces analyses m'ont paru offrir des résultats intéressants que j'ai cru pouvoir porter à la connaissance des chimistes.

Les analyses, que l'on trouvera rapportées plus bas, ont été faites sur de l'air recueilli dans des flacons bouchés exactement à l'émeri et préalablement remplis de mercure bien sec. Ces flacons étaient contenus dans une boîte à compartiments munie d'une courroie et que l'opérateur portait sur lui. On vidait les flacons dans l'intérieur de la mine sur les divers points dont on voulait connaître l'atmosphère, et les flacons, soigneusement rebouchés, rentraient dans la boîte où leurs goulots renversés étaient assujettis à plonger invariablement dans le mercure.

L'air, ainsi recueilli, a été analysé, au laboratoire de la mine de Poullaouen, au retour de la descente dans la mine. L'acide carbonique a été absorbé par une colonne de potasse liquide introduite sur le mercure dans un tube divisé. L'oxygène a été dosé dans le résidu par absorption au moyen du phosphore employé à chaud. Les analyses d'air normal, exécutées par ce procédé avec tous les soins convenables, m'ont

donné pour chiffres extrêmes 20,5 et 20,9 d'oxygène pour 100.

On sait que la proportion normale est 20,8.

Mine de Poullaouen.

I. Air recueilli le 9 mai, à midi, à 10 mètres du puits Kœnig, à 60 mètres au-dessous du niveau du sol :

132 gaz ont donné 132 après potasse et 105 après la combustion du phosphore; d'où

Oxygène	20,4
Azote	79,6

La veille, dimanche, les ouvriers n'avaient pas travaillé dans la mine.

II. Foncée n° 3. Galerie au niveau de 60 mètres au nord, immédiatement après un coup de mine. Température, 20 degrés centigrades. Les lampes brûlent sans difficulté. Sensation de chaleur.

1. 117 gaz ont donné 116 après potasse et 93 après phosphore.

2. 116 gaz ont donné 115 après potasse et 93 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique	0,8	0,9
Oxygène	20,0	19,6
Azote	79,2	79,5

III. Prise d'air dans une entaille près de la tête de la galerie au nord. La lampe s'éteint; deux lampes réunies mèche à mèche peuvent brûler à quelques mètres en arrière. Température, 20 degrés centigrades, vingt minutes après quelques coups de mine.

1. 126 gaz ont donné 121 après potasse et 106 après phosphore.

2. 115 gaz ont donné 111 après potasse et 92 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique.	3,9	3,4
Oxygène......	15,1	16,1
Azote.......	80,5	80,5

N. B. — Cette galerie, qui n'est en communication qu'avec un seul puits, se trouve dans des conditions très-défavorables d'aérage en attendant l'effet d'un percement.

IV. Même galerie à la tête; la lampe s'y éteint, la respiration y est peu gênée. Température, 18°,2. Beaucoup d'eau d'infiltration qui rafraîchit l'air.

1. 121 gaz ont laissé 107 après potasse et 88 après phosphore.

2. 122 gaz ont laissé 118 après potasse et 98 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique....	3,6	3,2
Oxygène.........	17,1	16,4
Azote..........	79,3	80,4

La température extérieure était ce jour-là, et à peu près à la même heure, 15°,5.

Le 14 juin. I. Air recueilli à 10 mètres du puits Kœnig, au niveau de 60 mètres. Les ouvriers avaient séjourné pendant un temps assez court sur ce point avec leurs lampes, en attendant le poste qui devait les relever.

1. 121 gaz ont donné 120 après potasse et 96 après phosphore.

2. 122 gaz ont donné 120,5 après potasse et 96 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique....	0,8	1,1
Oxygène.........	19,8	19,3
Azote..........	79,4	79,6

II. A la tête de la galerie au nord, au niveau de 60 mètres; il faut associer deux lampes pour que la combustion puisse se soutenir.

117 gaz ont donné 113,5 après potasse et 94 après

phosphore; d'où

Acide carbonique.	3,0
Oxygène.	16,6
Azote..	80,4

III. Air recueilli dans les gradins, vingt minutes après un coup de mine :

1. 109,5 gaz ont laissé 107 après potasse.

2. 121 gaz ont donné 119 après potasse et 97 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique. . . .	2,2	1,7
Oxygène..	»	18,1
Azote.	»	80,2

IV. Galerie de roulage à 300 mètres du puits Kœnig. Les mineurs trouvent l'air faible : néanmoins la lampe y brûle.

1. 123 gaz ont laissé 120 forts après potasse.

2. 130 ont laissé 127 après potasse, et 106 après phosphore.

	I.	II.
Acide carbonique.	2,4	2,3
Oxygène..	»	18,5
Azote.	»	79,2

Mine d'Huelgoat.

(Air recueilli le 11 mai.)

I. Air pris dans une entaille à 12 mètres au-dessus de la galerie de troisième niveau; deuxième cheminée au nord, près du puits Humboldt, à 7 mètres au-dessus d'un courant d'air. La lampe ne brûle pas. Air faible, mais respirable. Thermomètre, 25 degrés centigrades.

1. 116 gaz ont laissé 115,5 après potasse et 95 après phosphore.

2. 120 gaz ont donné 119,5 après potasse et 111 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique. . . .	0,4	0,2
Oxygène..	17,6	17,5
Azote.	82,0	82,3

II. Air recueilli 3 mètres plus haut, dans l'obscurité. Pas de dérangement bien sensible dans la respiration.

119,5 gaz ont donné 119 après potasse et 98,5 après phosphore; d'où

Acide carbonique.	0,4
Oxygène.	17,0
Azote.	82,6

III. Air recueilli dans une entaille ascendante à 3 mètres au-dessus du sol de la galerie d'écoulement, et à 1 mètre au-dessus de la couronne de la galerie. La lampe s'y éteint subitement. L'air est asphyxiant. Au bout de quelques secondes, on se sent pris de défaillance. Dans la galerie, l'air est frais et respirable.

1. 119 gaz ont donné 119 après potasse et 108 après phosphore.

2. 123 gaz ont donné 123 après potasse et 111 après phosphore; d'où

Oxygène.	9,6	9,9
Azote.	90,4	90,1
Acide carbonique. . . .	0,0	0,0

Le chlore gazeux n'absorbe rien, ni à l'ombre ni au soleil.

IV. Air recueilli à la naissance de l'entaille précédente à la couronne de la galerie, et à 1^m,60 du point où la prise d'air précédente a été faite. La lampe brûle bien.

1. 136,5 gaz ont donné 136 après potasse.

2. 117 gaz ont donné 117 après potasse et 95 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique. . . .	0,3	0,0
Oxygène.	17,8	17,9
Azote.	81,9	82,1

Air recueilli le 18 juin dans la mine d'Huelgoat.

I. A 1 mètre au bas de l'entaille qui avait fourni de l'air asphyxiable le 11 mai :

178 gaz ont donné 177 après potasse et 141 après phosphore; d'où

Acide carbonique.	0,4
Oxygène.	20,4
Azote.	79,2

II. Air pris dans l'entaille, à $0^m,80$ de la couronne de la galerie. La lampe s'y éteint, mais on peut y respirer d'une manière continue et sans trop de difficulté.

1. 127 gaz ont donné 108 après phosphore.

2. 180 gaz ont donné 179 après potasse et 151 après phosphore; d'où

	I.	II.
Acide carbonique. . . .	»	0,5
Oxygène.	15,2	15,5
Azote.	84,8	84,0

III. Air pris dans la même entaille, à 4 mètres au-dessus de la couronne de la galerie. La lampe y brûle à peine.

117 gaz ont donné 116,5 après potasse et 96 après phosphore; d'où

Acide carbonique.	0,4
Oxygène.	17,4
Azote.	82,2

N. B. Depuis les premières expériences, on avait circulé dans la galerie d'écoulement au fond de l'entaille. L'air étant agité dans l'entaille, on peut faire brûler la lampe sur des points où elle s'éteignait quelques instants auparavant.

IV. Air recueilli dans cette même entaille le 12 juillet. Depuis la dernière prise d'air, on n'avait plus circulé dans la galerie d'écoulement au front de l'entaille.

1. 186 gaz ont donné 166 après phosphore. La potasse n'absorbe rien.

2. 175,5 gaz ont donné 157 après phosphore; d'où

	I.	II
Oxygène.	10,2	10,3
Azote. .	89,2	89,7

La potasse n'a pas indiqué d'acide carbonique.

En pénétrant une seconde fois dans l'entaille le même jour, on a eu les résultats suivants :

171 gaz ont laissé 152 après phosphore; d'où

Oxygène.	11,1
Azote.	88,9
	100,0

On voit qu'au bout d'un mois on a retrouvé l'air aussi altéré qu'à l'époque des premières expériences dès que le passage des hommes n'a plus agité l'air au front de l'entaille.

En résumé, on voit que l'air le plus altéré par l'effet de la respiration et de la combustion des lampes offre une proportion de 3 à 4 pour 100 d'acide carbonique et une diminution de 4 à 5 pour 100 dans la proportion d'oxygène. Dans ces conditions, la lampe du mineur s'éteint; l'ouvrier travaille alors souvent dans l'obscurité; néanmoins, en associant deux lampes mèche à mèche, on peut souvent rendre la combustion possible là où une seule lampe s'éteindrait; la respiration des hommes est un peu gênée, mais le travail est possible tant que l'altération ne dépasse pas cette limite et lorsque la température est peu élevée.

Relativement à la combustion des lampes, et ainsi qu'on pouvait le prévoir, c'est la proportion d'oxygène disparu qui détermine la résistance à la combustion. A 17 pour 100 d'oxygène, la combustion des lampes ne se soutient plus, que l'oxygène en défaut ait été remplacé par son volume d'acide carbonique ou par de l'azote (1).

---

(1) Les bougies s'éteignent avant les chandelles ou les lampes de mineur garnies de leur porte-mèche. Les lampes à double courant d'air ou les lampes à l'hydrogène liquide, ou même les lampes de mine, dégarnies de leur porte-mèche, peuvent encore brûler lorsque les autres modes d'éclairage ne peuvent plus servir.

L'analyse de l'air de la mine d'Huelgoat, recueilli dans une entaille ascendante partant de la galerie d'écoulement où l'air est normal, présente beaucoup d'intérêt; on y voit la proportion d'oxygène s'abaisser jusqu'à 10 pour 100, sans que cet abaissement puisse trouver son explication dans une quantité correspondante d'acide carbonique formé; d'ailleurs, depuis fort longtemps, personne n'avait pénétré dans l'entaille. Une semblable atmosphère est non-seulement impropre à entretenir la combustion (car les lampes s'y éteignent subitement), mais les hommes ne sauraient y pénétrer sans être exposés à une asphyxie presque immédiate. Étant monté dans l'entaille à 1 mètre seulement au-dessus de la couronne de la galerie pour y vider un flacon plein de mercure, j'ai été, au bout de 1 à 2 minutes, pris de défaillance, sans avoir éprouvé de malaise préalable. Le maître mineur, homme robuste, qui m'accompagnait et qui a séjourné à peu près le même temps dans l'entaille, a été saisi de vertiges et de nausées; cette sensation a continué quelques instants dans une atmosphère plus pure. Ces faits ont eu pour témoin M. Letellier, ancien élève de l'École Polytechnique, sous-directeur de la mine d'Huelgoat (1).

En parcourant la série des expériences, on voit que plusieurs jours après cette prise d'air, l'entaille ne contenait plus un air aussi appauvri d'oxygène. L'agitation de l'air produite par la circulation dans cette partie de la mine avait suffi pour ramener l'air à contenir une plus forte proportion d'oxygène.

L'absence de circulation et le repos de l'air ont amené de

(1) Des accidents d'asphyxie, dans des circonstances analogues, ont eu lieu dans des entailles de filon à Poullaouen : il y a quelques années, un ouvrier saisi d'asphyxie n'a pu être ramené à la vie, malgré les soins prodigués par l'art. Lors de mon séjour à Poullaouen, aucune entaille n'offrait les conditions d'un air asphyxiant; mais ces circonstances peuvent se produire d'une manière inattendue en pénétrant dans des entailles abandonnées et en dehors des courants d'air.

nouveau l'atmosphère à un degré d'altération aussi prononcée qu'à l'époque des premières expériences.

J'attribue à l'influence des pyrites très-abondantes dans le filon d'Huelgoat et visibles dans la roche des parois de l'entaille, l'altération survenue dans la composition de l'air. Une absorption continue d'oxygène s'établit sur plusieurs points, et lorsque l'air n'est pas agité par des courants, la différence très-faible de pesanteur spécifique des deux atmosphères contiguës maintient une démarcation assez tranchée dans la composition de deux masses d'air voisines (1).

M. Chevreul a déjà signalé l'influence que les sulfures alcalins formés aux dépens des sulfates et des matières organiques, peuvent exercer sur des atmosphères très-circonscrites. Il a attribué les propriétés délétères de ces milieux gazeux à la disparition de l'oxygène bien plus qu'à l'hydrogène sulfuré.

La nature éminemment vitriolique des eaux qui circulent dans la mine d'Huelgoat est en relation avec la décomposition active de plusieurs minéraux sulfurés répandus dans le filon. Conformément aux vues de M. Becquerel, les sulfates de fer et de cuivre en dissolution dans ces eaux ont dû, par leur contact avec les roches, jouer un rôle important dans la formation des minéraux de remaniement si variés dans le filon d'Huelgoat. L'absorption active d'oxygène capable d'altérer profondément l'atmosphère de la mine sur plusieurs points se rattache donc à des considérations pleines d'intérêt pour la géologie et la physique du globe.

Dans un Mémoire récent, M. Ebelmen a appelé l'attention des savants sur la production de la pyrite de fer dans la nature; il a cherché à prouver que ce phénomène naturel

---

(1) En parcourant les analyses exécutées sur l'air des mines de Cornouailles, on remarque qu'ordinairement l'oxygène en défaut n'est pas, à beaucoup près, en rapport avec l'acide carbonique formé. M. Moyle ne cherche nullement à expliquer ce résultat, qui tient probablement à une cause semblable à celle que j'ai signalée.

se rattache à la question de l'équilibre chimique de l'atmosphère.

Je n'entreprendrai pas ici d'assigner une échelle au phénomène de la vitriolisation des roches à la surface du globe, et de discuter l'influence de cette réaction sur la composition de l'atmosphère. Les considérations de cet ordre ont d'ailleurs été développées dans le Mémoire de M. Ebelmen. Mais ne sera-t-il pas permis de faire ressortir que la matière minérale elle-même peut concourir par des réactions inverses au maintien de cet équilibre chimique de notre atmosphère qui paraît au moins garanti pour plusieurs siècles?

NOTE SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

M'étant occupé autrefois du sujet si difficile et si obscur de la conductibilité pour le courant électrique d'un certain nombre de corps composés capables de se fondre, et du rapport qui existe entre cette propriété et la composition chimique de ces corps, je me suis décidé à publier aujourd'hui quelques faits sur ce sujet, quoiqu'ils soient peu nombreux et peu variés, l'étude d'autres recherches m'ayant mis dans l'impossibilité de continuer la précédente. La méthode employée pour l'expérience sur la conductibilité électrique est fort simple : le courant de 6 piles de Faraday passe par un voltaïmètre, et ensuite il se partage entre un voltaïmètre semblable et le corps dont on veut comparer la conductibilité à celle de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique à la densité de 1,232. Les extrémités électrodes des deux voltaïmètres, ainsi que ceux employés à travers l'autre corps, sont des fils de platine de la même grosseur et tout à fait égaux entre eux; c'est-à-dire tenus à une égale distance et plongeant d'une égale longueur.

Je nommerai désormais voltaïmètre principal A, celui dans lequel le courant passe entier, et secondaire *a*, celui

dans lequel passe la portion du courant qui n'est pas conduite par le corps fondu dont on veut comparer la conductibilité à celle de l'eau acidulée. Le courant employé dans ces expériences donnait 15 centimètres cubes de mélange gazeux dans le voltaïmètre A dans l'espace de dix à quinze minutes.

Je commence par présenter un tableau dans lequel j'ai réuni les résultats que j'ai obtenus en soumettant à l'expérience le plus grand nombre de combinaisons que j'aie pu me procurer à l'état pur, et qui satisfont à la double condition d'être anhydres et fusibles.

VOLTAÏMÈTRE principal A. mélange gazeux.	VOLTAÏMÈTRE secondaire *a*, mélange gazeux.	NOM DE LA COMBINAISON.	
15 centim. cubes.	cc ״	Protoxyde de plomb,	PbO.
Id.........	״	Iodure de plomb,	PbI.
Id.........	״	Chlorure d'argent,	$AgCh$.
Id.........	״	Protochlorure de cuivre,	$Cu^{2}Ch$.
Id.........	״	Sulfure d'antimoine,	SbS^{3}.
Id.........	״	Sulfure de potassium,	KS.
Id.........	״	Persulfure de potassium,	KS^{5}.
Id.........	״	Nitrate de potasse,	KO, AzO^{5}.
Id.........	״	Nitrate d'argent,	$AgO\ AzO^{5}$.
Id.........	1,50	Chlorure de plomb,	$PbCh$.
Id.........	3,00	Iodure de potassium,	KI.
Id.........	3,90	Chlorure de sodium,	NCh.
Id.........	4,20	Chlorure de calcium,	$CaCh$.
Id.........	7,75	Chlorure de zinc,	$ZnCh$.
Id.........	12,75	Biiodure de mercure,	HgI^{2}.
Id.........	12,60	Protochlorure de mercure,	$HgCh$.
Id.........	12,75	Chlorure d'antimoine,	$SbCh^{3}$.
Id.........	12,75	Protochlorure d'étain,	$SnCh$.
Id.........	15,00	Bichlorure d'étain,	$SnCh^{2}$.
Id.........	15,00	Oxychlorure de chrome,	$CrO^{2}Ch$.
Id.........	15,00	Bichlorure d'antimoine,	$SbCh^{5}$.

En jetant les yeux sur ce tableau, on n'aperçoit aucun rapport entre la conductibilité et la composition chimique du composé conducteur. Ainsi l'on trouve, parmi les bons conducteurs, des composés dans lesquels l'élément électro-négatif entre avec 1 $\frac{1}{2}$ et 5 équivalents, tandis que, parmi les corps mauvais conducteurs, il y en a, comme les meilleurs, qui sont formés de 1 équivalent avec 1 équivalent. On ne peut pas dire, comme je l'ai cru autrefois en partant d'un petit nombre de cas, que les corps meilleurs conducteurs sont ceux dans lesquels il entre des métaux des dernières classes, puisque l'on voit que le protochlorure d'étain et celui de zinc sont moins bons conducteurs que le chlorure de calcium et de sodium. Il resterait à voir quelle influence peut avoir la température sur le degré de la conductibilité d'un corps.

J'ai comparé dans une autre série de recherches la conductibilité des solutions aqueuses de nitrate de potasse, de nitrate d'argent, d'iodure de potassium, de chlorure de sodium, de chlorure de calcium, d'acétate de plomb, ces solutions étant le plus concentrées possible, et avec chacune de ces combinaisons à l'état de fusion ignée; la méthode était extrêmement simple : elle consistait à mettre, au lieu du voltaïmètre secondaire, la solution aqueuse. J'ai même, dans quelques cas, au lieu du voltaïmètre secondaire, employé la solution aqueuse plus ou moins concentrée. Comparant la combinaison fondue avec la même combinaison dissoute dans l'eau au plus haut degré de concentration et réchauffé, *tout le courant passe dans la combinaison fondue.*

En comparant la conductibilité des combinaisons susdites, dissoutes dans l'eau en quantité différente, on trouve la conductibilité de la solution proportionnelle au degré de conductibilit[illegible] le corps dissous dans l'état de fusion; en d'au[illegible]ur que deux solutions aqueuses de deux com[illegible]ient la même conductibilité,

il est nécessaire que celle dont le sel à l'état de fusion est moins conducteur soit plus concentrée. Cette conséquence prouve bien que, dans les solutions aqueuses de certains corps composés, dont la conductibilité à l'état de fusion est grande, le courant est conduit par le corps dissous, et que l'eau ne fait que lui donner l'état liquide nécessaire à l'électrolisation.

Cette même proposition est démontrée aussi par une autre de mes expériences que j'ai publiée dans un de mes Mémoires d'électro-chimie, et que j'ai vérifiée de nouveau : deux solutions de nitrate d'argent, une dans l'alcool, l'autre dans l'eau, ont à peu près la même conductibilité lorsqu'elles ont environ la même densité; la solution alcoolique contient $3^{gr},390$ de nitrate d'argent, et l'aqueuse en contient $0^{gr},335$. Si l'on admet que, dans les deux solutions, le nitrate d'argent soit le corps conducteur, et par conséquent celui qui est décomposé directement, il faut dire que la conductibilité est la même lorsque la distance entre les molécules du nitrate est la même.

J'ai comparé avec la méthode ordinaire, la conductibilité des solutions aqueuses le plus concentrées possible de chlorure d'antimoine et de protochlorure d'étain, à la conductibilité de ces mêmes corps anhydres et fondus. Pour avoir le chlorure d'antimoine en état de dissolution, j'ai ajouté le moins possible d'acide chlorhydrique ; dans les voltaïmètres A et *a*, l'eau était acidulée comme à l'ordinaire, et l'on plaçait, vis-à-vis le voltaïmètre *a*, le corps fondu dans une première expérience ; dans une autre expérience, sa solution aqueuse. Voici les nombres trouvés :

VOLTAÏMÈTRE principal A, mélange gazeux.	VOLTAÏMÈTRE secondaire *a*, mélange gazeux.	NOMS DES CORPS.
15 centim. cubes..	cc 12,75	Chlorure d'antimoine fondu.
Id........	4,50	Chlorure dissous dans l'ac. chlorhydr.
Id.........	12,75	Protochlorure d'étain.
Id.........	6,00	Protochlorure en solution dans l'eau.

Évidemment, dans ces deux cas la conductibilité est plus grande dans la solution aqueuse d'un certain composé que celle de ce même corps à l'état de fusion. Ce fait est de la même nature que les faits présentés par les solutions de perchlorure d'étain et de bichlorure d'antimoine. Ces corps, qui ne conduisent pas à l'état de fusion, acquièrent cette propriété lorsqu'ils sont dissous dans l'eau ou dans les acides.

Enfin, j'ai voulu comparer la conductibilité de quelques corps qui ne conduisent pas à l'état de fusion à celle des solutions aqueuses de ces mêmes corps. Les corps que j'ai choisis pour cette recherche sont de nature à ne pouvoir donner lieu à des produits secondaires. Le sucre et la salicine à l'état de fusion ne conduisent pas le courant. J'ai trouvé que les solutions de ces corps le plus concentrées possible dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, ont sensiblement la même conductibilité que la même eau pure ou acidulée.

En résumant en peu de mots les conséquences de ces faits, il me semble bien prouvé que les corps qui ne conduisent pas à l'état de fusion ne doivent pas acquérir cette propriété lorsqu'ils se dissolvent simplement dans l'eau, sans considérer l'action chimique que peuvent avoir les éléments du corps dissous sur ceux des dissolvants.

1°. Tous les composés, qui, fondus ou anhydres, condui-

sent le courant mieux que l'eau, sont toujours plus conducteurs que leurs solutions aqueuses le plus concentrées possible.

2°. Les corps qui ne conduisent pas à l'état de fusion, et qui sont de nature à ne pas agir avec l'affinité de leurs éléments sur les éléments du dissolvant, ne donnent aucune augmentation de conductibilité au corps dans lequel ils sont dissous.

Il résulte de cela que, s'il y a des composés fondus et anhydres qui ne conduisent pas, ou qui aient une conductibilité moindre que celle de l'eau, on ne peut pas admettre que ceux-ci acquièrent de la conductibilité par la seule liquéfaction qu'ils subissent en se dissolvant dans l'eau. Ainsi, lorsque l'on voit dans ces cas une augmentation de conductibilité, on doit l'interpréter comme la conséquence de certaines actions secondaires.

Voilà les considérations, non pas à priori, mais à postériori, autant qu'il est possible en physique, qui m'ont fait dire que les composés, perchlorure de fer, bichlorure d'étain, bichlorure d'antimoine, sur lesquels M. Edmond Becquerel a opéré, devaient être considérés, dans l'étude de l'électro-chimie, comme des corps décomposés secondairement, et que pour cela la loi qu'on en aurait obtenue ne pouvait différer de celle qu'il a trouvée, la loi de Faraday étant pour la décomposition de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Le protochlorure d'antimoine, le seul qui puisse se décomposer à l'état de fusion, peut fournir par conséquent un cas simple pour découvrir la loi sur la décomposition électro-chimique, dans le cas de combinaisons non formées de 1 équivalent avec 1 équivalent. Il suffit d'avoir tenté une fois la décomposition du protochlorure d'antimoine, dans le but d'en déterminer les produits, et d'avoir demandé à un chimiste de quelle erreur il peut répondre dans les pesées, pour s'assurer que ce que M. Becquerel et moi nous

avons fait est très-incomplet. J'ai prié pour cela M. le professeur Piria de répéter avec moi l'expérience de la décomposition électro-chimique du protochlorure d'antimoine, et de la conduire avec toute l'habileté qu'il apporte dans ses travaux. Le pôle négatif était un fil de platine replié plusieurs fois sur lui-même, plongé dans une petite capsule de porcelaine, qui baignait dans le protochlorure d'antimoine fondu; le pôle positif était une tige d'antimoine à laquelle on avait soudé un fil de cuivre. Les deux électrodes avaient été pesés avant l'expérience. La pile employée consistait en 9 piles de Faraday. Voici les nombres obtenus :

Voltaïmètre, mélange gazeux.	
45 centim. cubes.	à + 12°,56 et à 0^{m},7648 ;
42 centim. cubes.	à 0°,00 et à 0^{m},760.

Le poids de l'hydrogène obtenu fut de 0^{gr},00255; le poids de l'antimoine dissous au pôle positif, de 0^{gr},1025; le poids de l'antimoine recueilli au pôle négatif était de 0^{gr},090. Si l'on s'en tient à ces nombres, la quantité d'antimoine dissoute par le chlore au pôle positif est sensiblement celle que l'on aurait si l'hydrogène de l'eau décomposée dans le voltaïmètre était employé à réduire le chlorure d'antimoine à l'état métallique, ou comme il en résulterait de la loi de M. Becquerel. L'antimoine obtenu au pôle négatif s'éloigne encore davantage du nombre que l'on devrait avoir dans la susdite hypothèse : cela ne doit pas étonner, si l'on fait attention aux plus grandes causes d'erreur que l'on rencontre dans la détermination de l'antimoine qui se précipite au pôle négatif, au milieu du chlorure, et duquel on ne peut pas le séparer sans le laver plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Ce n'est donc que par des expériences bien plus prolongées et sur de plus grandes quantités de matière que l'on peut espérer de rendre ces causes d'erreur relativement plus faibles, et je l'aurais fait si je n'avais éprouvé de suite les mauvais effets des vapeurs du chlorure d'antimoine. Ce

n'est qu'à la suite de ces recherches que l'on pourra parvenir à une loi sur la décomposition électro-chimique plus générale que celle qui a été établie principalement par les célèbres travaux de M. Faraday, et ensuite par ceux de Daniell et par les miens.

Je terminerai cette Note par quelques mots en réponse aux observations que m'a faites M. Becquerel dans sa Lettre insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII.

La loi de la décomposition électro-chimique d'un sel formé de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de base a été établie par les expériences de Daniell et par les miennes. Dans un de mes Mémoires, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique,* dans le même temps que M. Faraday publiait ses premiers travaux, j'avais trouvé que les quantités des divers métaux obtenus en décomposant par le courant diverses solutions salines de ces métaux, étaient proportionnelles à leurs équivalents. Dans une série successive de Mémoires sur l'électro-chimie, publiés dans la *Bibliothèque universelle* et dans les *Annales,* j'ai prouvé la vérité de cette loi sur différents sels en fusion, acétate de plomb, borate de plomb, nitrate d'argent, et sur la solution aqueuse du benzoate de zinc. Daniell était parvenu, de son côté, à la même loi, par une série de recherches dirigées d'une manière différente.

Dans ces mêmes Mémoires, j'ai longuement insisté afin d'étendre la loi de l'action chimique définie du courant électrique au cas de la décomposition simultanée des corps mélangés. C'est à la suite de ces études que j'ai trouvé la loi de la décomposition du protochlorure et du bichlorure de cuivre, telle qu'elle a été vérifiée depuis par M. Becquerel. J'ai toujours cru et je crois encore qu'il a mieux valu pour la science que cette extension à la loi de M. Faraday ait été appuyée sur l'expérience plutôt que sur le raisonnement.

SUR UN NOUVEL HYGROMÈTRE A CONDENSATION;

Par M. BELLI.

(Extrait d'un Traité de Physique, publié en 1831 à Milan.)

I. Un tube creux en fer, dont la surface interne est cylindrique et dont la section est hexagonale, *Pl. III, fig.* 1 et 2, offre trois de ses faces rectangulaires contiguës parfaitement polies. Ce prisme se termine par un talon *c*, *fig.* 3 et 4, dont la surface externe est creusée de sillons nombreux et profonds, à l'effet de multiplier les surfaces de contact avec le liquide froid destiné à baigner cette partie de l'appareil.

II. Un vase en cuivre EFGH, *fig.* 2, est enveloppé, sur toutes ses faces, par des plaques de liége de l'épaisseur de 1 pouce; un second vase en laiton, KLMN, s'applique sur le premier, et les deux appareils se trouvent ainsi séparés par les plaques de liége interposées, *fig.* 1 et 2. Ce second vase est un peu plus élevé que le premier : un couvercle en bois ou en liége recouvre les faces verticales en laiton qui dépassent celles du vase extérieur en cuivre. Ce couvercle en liége est formé de deux parties juxtaposées; il est percé d'une ouverture pour livrer passage au tube métallique. Enfin, sur ce couvercle de liége s'applique un nouveau couvercle de laiton PQ, *fig.* 1, 2 et 3, d'une seule pièce, percé également à son milieu pour laisser passage au tube de fer et en même temps à une petite saillie verticale du couvercle de liége : cette espèce de bourrelet entoure le tube, et maintient la séparation entre les deux métaux. Le vase intérieur en cuivre porte, à la partie supérieure de ses parois, deux cavités étroites destinées à recevoir les languettes de la pièce métallique RS, *fig.* 2 et 4. Cette pièce, jointe au couvercle PQ, maintient le tube dans une position fixe et verticale.

On fait pénétrer verticalement le tube dans le récipient intérieur, de façon que le talon s'y loge seul et descende jusqu'à la demi-profondeur du vase lui-même. Pour protéger le tube contre l'oxydation, on l'entoure d'une feuille de zinc. Le talon *c* présente une cavité conique dans laquelle est pratiqué un cône creux en laiton recevant

la pointe T, *fig.* 2; cette pointe soutient l'appareil en fer, et le maintient vertical sans avoir avec lui de communication métallique. On place dans le vase même, et tout autour du talon *c*, de l'eau et de la glace pilée; dans quelques circonstances, des mélanges réfrigérants pour déterminer le dépôt de la rosée sur les faces polies du prisme.

III. Un thermomètre à mercure *abc*, *fig.* 1 et 2, divisé en degrés centigrades et en dixièmes de degré, est introduit dans le cylindre préalablement rempli d'une quantité de mercure telle qu'il n'y ait pas de déversement lorsqu'on viendra à plonger le thermomètre. Ce thermomètre est muni d'une armature en laiton *def*, *d' e' f'*, *fig.* 1 et 2, laquelle s'applique et presse contre deux arêtes opposées du prisme, et peut soutenir le thermomètre dans les diverses positions où on le place avec la main. Cette armature est terminée par deux pointes *f*, *f'* qui doivent se trouver sur une ligne horizontale passant par le centre du réservoir du thermomètre.

Voici comment on se sert de l'instrument : le talon en fer ayant été logé dans l'intérieur du vase, on remplit celui-ci de glace pilée ou d'un mélange réfrigérant, en ayant soin d'ajouter un peu d'eau pour rendre le contact plus intime. On couvre ensuite avec le double couvercle de liége et de laiton PQ; on verse le mercure dans le cylindre, on introduit le thermomètre, puis on abandonne l'appareil à lui-même, en évitant de l'échauffer par la proximité de l'observateur, et en ayant soin de ne pas agiter l'air. Bientôt le dépôt de la rosée s'opère sur les faces brillantes, et elle est tellement visible, qu'on peut évaluer à 2 millimètres près la limite du dépôt; alors on fait descendre le thermomètre jusqu'à ce que les deux pointes de l'armature arrivent au niveau de la ligne limite de rosée. Au bout de quelque instants, on lit la température accusée par le thermomètre : cette température correspond au terme de saturation de l'air. Le prisme métallique éprouve, en effet, un abaissement de température décroissant de haut en bas, mais bientôt l'état devient sensiblement stationnaire.

Il y a une petite correction à faire sur la température observée, et qui s'élève à quelques centièmes de degré; cette correction, qui est due à l'effet de la compression du mercure, peut être faite au

moyen d'expériences préalables. Il y a encore une légère correction à introduire, et qui tient à ce que le mercure n'a pas tout à fait la même température que le réservoir du thermomètre. Cet effet, dont on peut tenir compte, ne dépasse pas quelques centièmes de degré.

L'avantage que l'auteur attribue à son instrument consiste dans le mode d'observation ; au lieu d'attendre le moment de l'apparition de la rosée, on cherche le lieu où l'abaissement de la température amène le dépôt de la rosée.

En outre, l'instrument indique l'état hygrométrique de l'air d'une manière permanente, et non pendant un seul instant. Le réservoir métallique contenant 1 kilogramme de glace, l'appareil peut fonctionner pendant toute une journée.

L'auteur convient, en terminant, que cet appareil n'est guère applicable que dans le cas où il s'agit d'observations sédentaires.

Note de M. MITSCHERLICH. (Extrait d'une Lettre à M. DUMAS.)

...M. Gerhardt m'accuse de lui avoir pris l'idée de l'élimination des atomes d'eau, et la persistance des atomes restants dans leur position antérieure; cependant, j'ai émis cette idée déjà en 1834 dans les *Annales de Poggendorff*, tome XXXI, et je l'ai expliquée en détail dans beaucoup d'endroits de mon *Traité de Chimie*, notamment page 369, troisième édition, publiée en 1837.

Je serai très-reconnaissant si vous voulez bien porter cette rectification à la connaissance des lecteurs des *Annales de Chimie*, à qui elle aurait pu demeurer ignorée.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim		
1	758,88	+12,6		758,86	+14,6		758,00	+14,7		756,94	+13,1		+15,5	+10,6	Couvert	O.
2	756,04	+16,0		755,36	+19,4		754,45	+18,2		753,69	+15,4		+19,6	+12,1	Couvert	S.
3	750,74	+18,7		749,89	+21,4		748,59	+22,6		748,79	+17,2		+22,8	+14,1	Très-nuag. et vapor.	S.
4	750,44	+17,8		750,77	+21,3		750,13	+18,7		751,84	+14,5		+21,1	+16,2	Très-nuageux	S. O.
5	756,58	+13,5		756,94	+16,2		756,71	+16,7		757,50	+11,8		+17,1	+ 9,9	Nuageux	O.
6	750,06	+11,3		746,87	+13,4		744,80	+14,8		744,67	+13,4		+15,8	+10,0	Pluie	E.
7	746,88	+14,0		746,67	+14,9		745,83	+13,3		746,23	+10,4		+15,1	+ 9,7	Couvert	S.
8	745,75	+11,7		745,36	+12,3		744,37	+13,8		741,63	+11,8		+14,5	+ 6,7	Couvert	S. S. O.
9	742,88	+11,7		741,78	+12,2		741,62	+13,4		745,07	+ 7,1		+14,6	+ 8,4	Pluie	S.
10	748,31	+ 8,2		748,37	+13,2		747,85	+13,8		746,45	+10,1		+14,7	+ 4,9	Nuageux	S.
11	739,21	+11,5		740,88	+11,5		745,08	+12,2		752,40	+10,7		+12,4	+ 9,2	Couvert, brouillard	O. S. O.
12	760,30	+10,3		761,14	+13,7		761,56	+15,3		763,89	+ 8,4		+14,4	+ 6,5	Très-nuageux	O. S. O.
13	767,24	+ 8,5		767,24	+14,0		767,17	+15,0		768,22	+ 9,8		+14,5	+ 4,5	Beau	S. E.
14	769,82	+ 9,9		769,46	+13,8		768,56	+15,4		768,11	+ 9,1		+13,8	+ 4,7	Beau	E. S. E.
15	765,42	+ 6,4		764,38	+10,6		762,48	+12,0		761,55	+ 6,3		+12,3	+ 3,6	Beau	E. S. E.
16	759,86	+ 4,1		759,64	+ 8,2		759,93	+10,4		762,22	+ 9,3		+11,3	+ 1,5	Couvert, brouillard	O. N. O.
17	764,00	+ 8,5		763,82	+12,0		763,16	+12,1		763,06	+10,8		+12,3	+ 5,2	Couvert	O.
18	764,32	+13,2		764,54	+14,2		764,54	+13,8		765,92	+12,0		+14,6	+10,8	Couvert	O.
19	767,94	+12,4		766,80	+13,3		765,87	+13,8		764,66	+10,5		+14,0	+ 9,0	Couvert	O. S. O.
20	761,84	+10,1		761,89	+10,9		760,34	+11,9		761,31	+10,4		+11,9	+ 7,6	Couvert	O. S. O.
21	765,50	+ 9,3		765,16	+10,5		765,10	+11,3		766,79	+ 6,1		+11,9	+ 4,9	Beau	N. O.
22	768,67	+ 7,1		768,54	+12,0		767,66	+12,9		769,48	+ 9,8		+12,8	+ 3,4	Beau	N. N. O.
23	770,75	+ 9,7		770,59	+11,9		769,63	+11,6		769,95	+ 5,6		+12,0	+ 7,1	Couvert	N. E.
24	767,62	+ 5,2		766,34	+11,9		764,46	+13,6		763,20	+ 8,0		+13,8	+ 2,4	Beau	E. S. E.
25	763,39	+ 5,0		763,22	+ 7,7		763,22	+ 9,3		764,59	+ 7,7		+10,0	+ 2,5	Couvert, brouillard	S. E.
26	765,32	+ 8,1		765,18	+ 8,2		764,55	+ 9,2		764,92	+ 6,0		+ 9,6	+ 5,5	Couvert, brouillard	N. N. E.
27	763,73	+ 8,2		763,34	+10,4		762,89	+10,2		762,50	+ 9,0		+11,0	+ 4,6	Couvert	O. S. O.
28	762,44	+ 9,4		761,80	+11,4		760,89	+11,6		760,91	+ 7,6		+12,5	+ 8,2	Couvert	O.
29	758,15	+ 6,2		757,35	+10,0		756,23	+11,8		755,85	+ 5,4		+12,0	+ 2,7	Beau	E. S. E.
30	757,15	+ 6,0		757,12	+13,8		756,88	+16,5		758,12	+12,2		+16,8	+ 2,7	Nuageux	S. E.
31	759,82	+ 8,9		759,50	+13,2		759,11	+15,4		759,80	+11,9		+16,3	+ 7,4	Nuageux, brouillard.	S. S. E.
1	750,66	+13,5		750,09	+15,9		749,23	+16,0		749,28	+12,5		+17,1	+ 9,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	761,99	+ 9,5		761,98	+12,2		761,87	+13,0		763,13	+ 9,7		+13,4	+ 6,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3 530
3	763,87	+ 7,6		763,47	+11,0		762,78	+12,1		763,29	+ 8,1		+12,5	+ 4,7	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,901
	759,00	+10,1		758,67	+12,9		758,12	+13,6		758,72	+10,0		+14,3	+ 6,6	... Moyenne du mois......, + 10°,5	

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XV. (3me Série.)

PLANCHES.

ERRATA. — (Tome XIV.)

Page 211. — *Mémoire sur la détermination de la densité des gaz;* par M. V. REGNAULT.

Il s'est glissé, dans ce Mémoire, quelques erreurs de formules et de chiffres qu'il importe de rectifier.

La formule qui donne le coefficient de dilatation du gaz, page 223, est inexacte parce que la quantité p n'y a pas la signification qui lui est donnée par les expériences ; il faut la remplacer par la suivante :

Soient

P le poids du gaz à 0 degré, sous la pression $H - h$;

H′ la pression barométrique quand le ballon est dans l'eau bouillante;

p le poids du gaz qui est sorti à la température T de l'eau bouillante sous la pression H′, on aura

$$P\frac{H}{H-h} - P\frac{H'}{H-h}\,\frac{1+kT}{1+\alpha T} = p,$$

d'où

$$1+\alpha T = \frac{(1+kT)H'}{H - \frac{p}{P}(H-h)}.$$

C'est avec cette formule que les expériences ont été calculées, comme il est facile de s'en assurer.

Page 228, ligne 21, *au lieu de* 754,66, *lisez* 755,41. (754,66 était la pression qui avait lieu quand le ballon était dans la glace fondante, *voyez* page 225.)

Page 233, ligne 4, en remontant, *au lieu de* $P' = 6^{gr},0045$,

lisez $P' = 6^{gr},0045 - 0^{gr},736 = 5^{gr},2685$.

Page 234, ligne 5, *au lieu de* $P' = 6,055$,

lisez $P' = 6,055 - 0,808 = 5^{gr},247$.

Page 457, ligne 13, *au lieu de* il contiendrait 50 pour 100, *lisez* il contiendrait plus de 50 pour 100.

Page 482, ligne dernière, *au lieu de* prochain numéro, *lisez* prochain Mémoire.

(Tome XV.)

Page 351, lignes 14 et 15 en remontant, *au lieu de* 14°,25 et 14°,30, *lisez* — 14°,25 et — 14°,30.

Page 352, lignes 28 et 29, *au lieu de* gramme, *lisez* partie.

Page 365, ligne 1re, *au lieu de* au-dessus, *lisez* au-dessous.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUINZIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Pl. I.

mesurer les … Aimé.

Fig. 4.

T

R

r

t

r

R

P

6.

Fig. 7.

Dessiné et Gravé par E. W

PL. II.

...trie, par ...

Fig. 2.

Fig. 4.

Fig. 12.

Fig. 7.

... et 11.

1 mètre.

Echelle des Fig...

10 et 12.

5 décimètres.

Hygromètre à condensation de M. Belli.

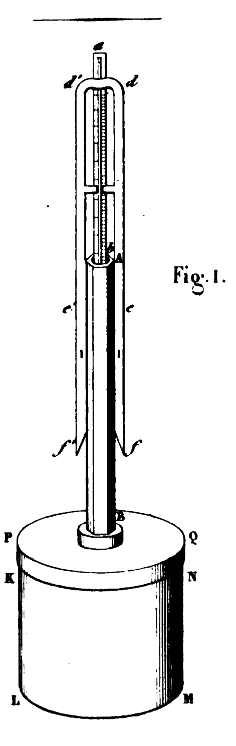


Fig. 1.

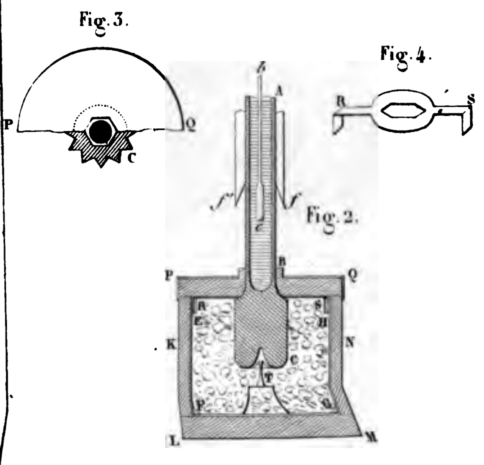


Fig. 3. Fig. 2. Fig. 4.

